

AUG 1 1935

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DER  
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON  
**KARL SCHEEL**

95. BAND. 7. UND 8. HEFT

MIT 61 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 26. JUNI 1935)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1935

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung sowie durch die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 23/24, zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstande der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum gleichen Preise berechnet werden, den die Arbeit im Heft kostet, da die umfangreiche Versendung von Sonderdrucken den Absatz der Zeitschrift schädigt. Dissertationsexemplare werden von der Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht geliefert.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Manuskriptsendungen sind zu richten an Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Karl Scheel, Berlin-Dahlem, Habelschwerdter Allee 28.

## 95. Band

**Inhalt**

## 7. und 8. Heft

	Seite
<b>H. J. v. Baeyer</b> , Anwendung der Koinzidenzmethode auf die Untersuchung von Kernprozessen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1935) . .	417
<b>W. Szymanowski</b> , Verbesserte Fluorometermethode zur Messung der Abklingzeiten der Fluoreszenzstrahlung. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1935) . . . . .	440
<b>W. Szymanowski</b> , Über die Leuchtdauer und das Abklinggesetz der Fluoreszenzstrahlung. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1935)	450
<b>W. Szymanowski</b> , Einfluß der Konzentration der Farbstoffe und der Zähigkeit des Lösungsmittels auf die Fluoreszenzabklingzeit. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 20. April 1935) . . . . .	460
<b>W. Szymanowski</b> , Einfluß der Rotation der Moleküle auf die Messungen der Abklingzeit der Fluoreszenzstrahlung. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. April 1935) . . . . .	466
<b>G. Orbán</b> , Über das Verhalten des Brechungsindex der Röntgenstrahlen bei streifendem Austritt aus einem Prisma. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. April 1935) . . . . .	474
<b>Franz Hlučka</b> , Untersuchungen über die den äußeren Photoeffekt bestimmende Lichtverteilung. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1935) .	486
<b>Heinz Maier-Leibnitz</b> , Ausbeutemessungen beim Stoß langsamer Elektronen mit Edelgasatomen. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1935)	499
<b>S. Mrozowski</b> , Über die Hyperfeinstruktur der Banden des Quecksilberhydrids. II. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 5. April 1935) . . .	524
<b>Alfred Thoma</b> , Die Matrixelemente der Alkalien. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Mai 1935) . . . . .	539



## Anwendung der Koinzidenzmethode auf die Untersuchung von Kernprozessen.

Von **H. J. v. Baeyer** in Heidelberg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1935.)

Mittels der Koinzidenzmethode wird die gleichzeitige Emission von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen des Ra (B + C), dann von Protonen und  $\gamma$ -Strahlen bei der künstlichen Umwandlung von Bor durch  $\alpha$ -Strahlen, untersucht. Die Ergebnisse lassen prinzipielle Schlüsse zu auf den Ablauf von Kernprozessen. Weitere Möglichkeiten der Methode werden erwähnt<sup>1)</sup>.

**1. Ziel der Untersuchung.** Unsere heutigen Kenntnisse vom Bau der Atomkerne stützen sich in der Hauptsache auf die Natur, die Häufigkeit und die Energie der von ihnen ausgesandten Strahlungen. Eine andere Frage ist die nach der zeitlichen Ordnung der Einzelemissionen. Hier ist man bisher über eine Bestätigung der Gesetze der Statistik nicht wesentlich hinausgekommen. Insbesondere ist die Frage der Gleichzeitigkeit zweier (gleich- oder verschiedenartiger) Strahlen, welche von derselben Substanz ausgehen, nur in einzelnen, ziemlich trivialen Fällen geprüft worden [Kinoshita, Kikuchi und Hagimoto<sup>2)</sup> stellten mittels der Nebelkammer die gleichzeitige Aussendung zweier  $\beta$ -Teilchen, nämlich eines Kern- und eines Hüllenelektrons beim Ra (B + C) fest]. Für derartige Untersuchungen bietet sich die Koinzidenzmethode dar, wie sie von Bothe und Geiger<sup>3)</sup> auf den Compton-Effekt, von Bothe und Kolhörster<sup>4)</sup> auf die Ultrastrahlung angewandt wurde. Die folgende Untersuchung, die einen ersten Vorstoß in dieser Richtung darstellt, soll zeigen, daß auf diesem Wege grundsätzliche Fortschritte zu erzielen sind.

Als erstes Beispiel wurde die Gleichzeitigkeit der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Emission beim gewöhnlichen radioaktiven Zerfall des Ra (B + C) gewählt. Es ergibt sich dabei eine Möglichkeit, zu entscheiden, welche Anteile der beiden inhomogenen Strahlungen miteinander gekoppelt sind. Im übrigen sollten aber diese Versuche im wesentlichen der Erprobung der Methode dienen.

Die weiteren Versuche betreffen die künstliche Umwandlung des Bors durch  $\alpha$ -Strahlen. Hier sollte entschieden werden, ob die  $\gamma$ -Strahlen gleichzeitig mit den Protonen entstehen, und gegebenenfalls, mit welcher Energie-

<sup>1)</sup> Methode und Hauptergebnisse wurden bereits kurz mitgeteilt: W. Bothe u. H. J. v. Baeyer, Göttinger Nachr. (II) (N. F.) **1**, 195, 1935. — <sup>2)</sup> S. Kinoshita, S. Kikuchi u. Y. Hagimoto, Jap. Journ. of Phys. **4**, 49, 1926; S. Kikuchi, ebenda **4**, 143, 1927. — <sup>3)</sup> W. Bothe u. H. Geiger, ZS. f. Phys. **32**, 639, 1925. — <sup>4)</sup> W. Bothe u. W. Kolhörster, ebenda **56**, 751, 1929.

gruppe der Protonen sie gekoppelt sind. Die Klärung derartiger Fragen ist unerlässlich für die sichere Aufstellung der Energiebilanz bei künstlichen Umwandlungen.

2. *Allgemeine Methode.* Zur Registrierung von Teilchen und  $\gamma$ -Strahlen kommt in erster Linie die Zählung mittels elektrischer Zähler in Betracht. Die Richtungen, in denen beide Strahlenarten die Quelle verlassen, sind nicht voneinander abhängig; sie sind nach Zufall verteilt. Falls daher bei einer Koinzidenzanordnung Teilchen nur einer bestimmten Richtung und Quanten nur einer bestimmten anderen Richtung gezählt werden könnten, etwa mit zwei kleinen Zählrohren in größerem Abstand von der Strahlenquelle, so wären praktisch keine Koinzidenzen zu erwarten, da die Wahrscheinlichkeit, daß das zu einem Teilchen der bestimmten Richtung gehörende Quant ebenfalls genau in die ihm vorgeschriebene Richtung fällt, verschwindend klein ist. Ideal wäre eine Anordnung, bei der sowohl Teilchen, als auch Quanten gleichmäßig über den ganzen Raumwinkel  $4\pi$  registriert werden könnten. Da aber eine vollkommene Kugelsymmetrie nicht erreichbar ist, so muß der günstigste Weg, der möglich ist, gewählt werden. Exakt drückt sich die Wahrscheinlichkeit  $p_k$ , daß ein Prozeß angezeigt wird, bei dem gleichzeitig ein Teilchen und ein  $\gamma$ -Strahl entsteht, durch folgende Formel aus:

$$p_k = p_t \cdot p_\gamma \frac{\Omega_t}{4\pi} \cdot \frac{\Omega_\gamma}{4\pi}, \quad (1)$$

wo  $p_t$  die Wahrscheinlichkeit bedeutet, daß ein den Teilchenzähler treffendes Teilchen, und  $p_\gamma$ , daß ein den  $\gamma$ -Zähler treffendes Quant gezählt wird.  $\Omega_t$ ,  $\Omega_\gamma$  sind die für die Zählung ausgenutzten Raumwinkel.  $p_t$  ist, abgesehen von Absorption von Teilchen vor dem Eintritt in das Zählvolumen, nahe gleich 1.  $p_\gamma$  ist dagegen nur wenige Promille, denn dies ist die Wahrscheinlichkeit, daß in der dünnen Oberflächenschicht der Zählerwand, aus welcher die ausgelösten Elektronen noch in das Zählerinnere gelangen können, ein auftreffendes  $\gamma$ -Quant absorbiert wird (genauer vgl. Ziff. 6). Aus Formel (1) kann man ersehen, daß die Wahrscheinlichkeit der Beobachtung einer sicher vorhandenen Koinzidenz, bezogen auf ein gezähltes Teilchen, d. h. der Ausdruck

$$p'_k = \frac{p_k}{p_t \frac{\Omega_t}{4\pi}} = p_\gamma \cdot \frac{\Omega_\gamma}{4\pi} \quad (2)$$

unabhängig ist von der Wahrscheinlichkeit  $p_t$ , daß ein Teilchen gezählt wird. Es ist für diesen Ausdruck daher bedeutungslos, wenn einige Teilchen

der Beobachtung entgehen, sofern nicht dabei eine Auslese einzelner Teilchengruppen, z. B. durch Filterung, eintritt (vgl. Ziff. 6). Das Hauptaugenmerk ist auf eine günstige Ausbeute an gezählten Quanten, d. h. auf einen möglichst großen Raumwinkel der  $\gamma$ -Strahlzählung zu richten. Aus diesen Überlegungen wurde folgende Anordnung gewählt.

Das Präparat, das zugleich mit irgendeiner Teilchenart (Elektronen,  $\alpha$ -Teilchen, Protonen) eine  $\gamma$ -Strahlung emittiert, befindet sich im Innern eines möglichst engen, sehr dünnwandigen Röhrchens, das selbst Innenelektrode eines Geiger-Müllerschen Zählrohres ist. Die Korpuskularstrahlung durchquert das Röhrchen, bringt das Zählrohr zum Ansprechen und wird in der Außenwand des Zählers absorbiert. Für die wesentlich durchdringendere  $\gamma$ -Strahlung bildet die Außenwand kein Hindernis. Daher sind um dieses „Teilchenzählrohr“ herum eine Reihe (in unserem Falle acht) weiterer Zählrohre so angeordnet, daß sie das innere zylindrisch umgeben (Fig. 1a); diese „Kranz“-Zählrohre, welche die  $\gamma$ -Strahlen anzeigen, sind parallelgeschaltet, so daß ein Stromstoß in einem von ihnen als Stoß des ganzen Kranzes erscheint. Auf diese Weise wird  $\Omega_\gamma$  nahezu gleich  $4\pi$ . Die Ausschläge des inneren Zählrohres einerseits und die des Kranzes andererseits werden einer Koinzidenzschtaltung zugeleitet, die gestattet, nur die Stöße auszusondern, die auf beiden Seiten zu gleicher Zeit auftreten.

3. Versuchsanordnung. Der äußere Zählrohrkranz, der während der ganzen Untersuchung derselbe blieb, bestand aus acht Messingröhrchen

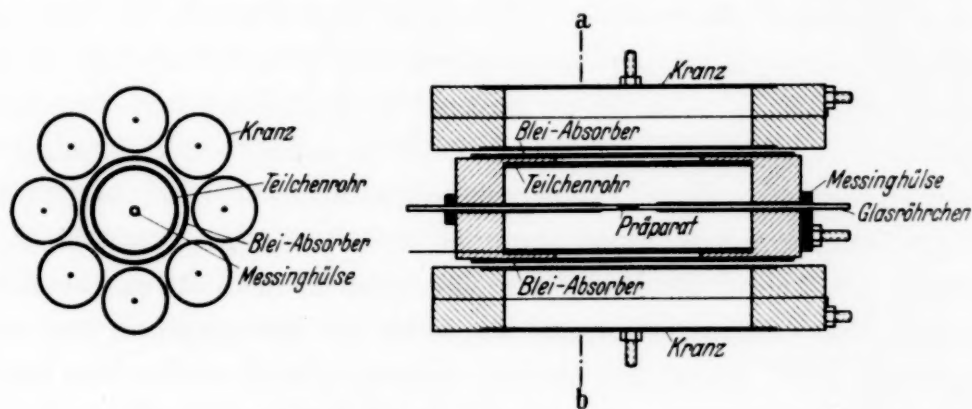


Fig. 1a. Zählrohranordnung.  
Schnitt a—b.

Fig. 1b.  
Seitenriß.

von 50 mm wirksamer Länge, 12 mm lichter Weite, und 1 mm Wandstärke. Die Rohre waren wegen der unvermeidlichen Verschiedenheit ihrer einzelnen Arbeitsspannungen durch dünnes Paraffinpapier gegeneinander isoliert und so mittels Paraffin vergossen, daß sie frei ohne weitere Stütze hielten (Fig. 1a). Sie ließen in ihrer Mitte eine zylindrische Öffnung von 23 mm



Weite frei. Auf Grund dieser Daten kann man den für die  $\gamma$ -Strahlung ausgenutzten Raumwinkel  $\Omega_\gamma$  berechnen für den Fall, daß sich ein annähernd punktförmiges Präparat im Mittelpunkt des zylindrischen Hohlraumes befindet. Es ergibt sich

$$\Omega_\gamma = 0,70 \cdot 4\pi.$$

Die Innenelektroden der einzelnen Rohre waren parallel geschaltet und über einen Widerstand von  $2 \cdot 10^9$  Ohm zur Erde abgeleitet. Die negative Hochspannung, die von einer Stabilisatoranlage nach Medicus<sup>1)</sup> geliefert wurde, lag über eine kleine Ausgleichsbatterie, die den Spannungsausgleich der einzelnen Rohre besorgte, an den Zählrohrwandungen. Der ganze Kranz wurde gemeinsam ausgepumpt, mit trockener Luft von 70 mm Hg Druck gefüllt, und jedes Rohr für sich abgeschmolzen. Eine kommunizierende Verbindung aller Röhrrchen erwies sich als unpraktisch, da bei gelegentlichem Versagen von einem auch in die andere Luft eingelassen werden mußte. Der Kranz arbeitete im „Auslösebereich“ bei etwa 1100 Volt im horizontalen Teil der Charakteristik.

Das innere Teilchenzählrohr, das so in die Öffnung des Kranzes paßte, daß dazwischen noch zur völligen Absorption der Teilchenstrahlung zylindrische Absorber geschaltet werden konnten (Fig. 1), war seinem jeweiligen Zweck entsprechend verschieden gebaut. Die Hauptaufgabe bei seiner Konstruktion war, als Innenelektrode ein Röhrrchen zu finden, das genügend dünnwandig, dabei luftdicht, an der Oberfläche leitend war und bei alledem als Zähl„draht“ funktionierte. Besondere Versuche zeigten, daß man den Durchmesser des Röhrrchens zweckmäßig nicht über 2 mm wählt, um Gewähr für einwandfreies Arbeiten zu haben. Nach anfänglichen Versuchen mit Platinrohr, das aber bei genügend kleiner Wandstärke nicht mehr luftdicht herstellbar ist, wurden Zähler mit dünnwandigen Glasröhrrchen gebaut. Die Röhrrchen waren außen chemisch versilbert, ihre Wandstärke betrug 0,06 bis 0,07 mm, die Dicke der Silberschicht etwa 0,2  $\mu$ . Da Glas zertrümmerbare Elemente enthält, wurde für die Messungen an Bor das Glasröhrrchen durch ein Quarzröhrrchen ersetzt. Quarz erwies sich hierbei als wesentlich geeigneter zum Ausziehen gleichmäßiger Röhrrchen. Die Wandstärke konnte hier bis zu 0,03 mm verringert werden, ohne daß dabei die Gleichmäßigkeit des äußeren Durchmessers litt, an die höchste Anforderungen gestellt werden mußten. Die wirksame Länge der Röhrrchen wurde durch Messinghülsen an beiden Enden verkürzt (Fig. 1 b), einmal, um den Zählraum auf das unbedingt notwendige Minimum verkleinern zu können, dann, um

<sup>1)</sup> G. Medicus, ZS. f. techn. Phys. **14**, 304, 1933.

das wirksame elektrische Feld von den Hartgummikappen an den Enden des Zählrohres, die Störeffekte verursachen könnten, fernzuhalten, und schließlich, um mit kürzeren Kapillaren auszukommen. Die Rohre waren mit trockener Luft von 75 mm Hg Druck gefüllt. Ihre Arbeitsspannung, die von einer zweiten Stabilisatoranlage geliefert wurde, lag für Elektronenzählung bei 2200 Volt, für Protonenzählung 50 Volt darunter.

In einem besonders gebauten Zählrohr, dessen Innenelektrode (Fig. 2) der Form der mit Hülsen versehenen Glas- bzw. Quarzkapillare genau entsprach, aber aus einem Stück Messing gedreht war, wurde die Wirkungsweise eines solchen Zählers näher untersucht. In der Außenwand dieses Zählrohres (Fig. 2) waren in der Längsrichtung mehrere mit Glimmer bedeckte Fenster angebracht, um an verschiedenen Stellen des Zähl-

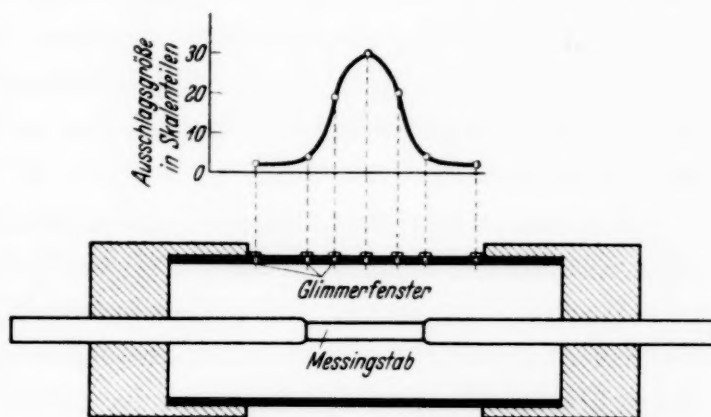


Fig. 2. Versuchszählrohr zur Bestimmung des wirksamen Zählvolumens.

raumes Teilchen einschießen zu können. Der Zähler wurde, wie bei den späteren Borversuchen, im Proportionalbereich betrieben, d. h. in dem Spannungsbereich, in dem der erzeugte Stromstoß proportional zu der Primärionisation des hindurchfliegenden Teilchens ist. Untersucht wurde die Abhängigkeit der Ausgangsgröße von der Stelle und Richtung, in der ein  $\alpha$ -Teilchen den Zählraum passierte. Ein  $\alpha$ -strahlendes Präparat [Ra (D + E + F) aus abgeklungenen Emanationsröhrchen] wurde an die verschiedenen Fenster gebracht und die mittlere Ausgangsgröße im Elektrometer beobachtet. Die Richtung der Strahlen konnte durch zwei hintereinanderliegende Lochblenden definiert werden. Das Ergebnis ist direkt in Fig. 2 eingezeichnet. Die Höhe der Kurve bedeutet die an der betreffenden Stelle ermittelte Ausgangsgröße. Man sieht, daß die Teilchen nur in einem verhältnismäßig kleinen Bezirk um die Mitte der Innenelektrode herum deutlich angezeigt werden. Die Richtung, in der sie diese mittlere Zone durchqueren, spielt keine Rolle; Teilchen, die schräg zur Achse verlaufen, verursachen denselben Stoß wie die senkrecht auf die Mitte zukommenden. Das Ergebnis zeigt, daß die Anbringung von Schutzelektroden das zählende Volumen sehr stark verkleinert, wesentlich mehr noch als man aus der geometrischen

Zähl drahtlänge berechnet. Für uns genügt die Feststellung, daß die Zählfunktion prinzipiell durch Schutzelektroden nicht gestört wird. Auch im  $\beta$ -strahlempfindlichen Auslösebereich arbeitete dieser Zähler einwandfrei. Hier sind alle Ausschläge, sofern der Zähler überhaupt anspricht, gleich groß. Es wurde nur festgestellt, daß auch  $\beta$ -Teilchen aus den äußersten Fenstern nicht mehr registriert wurden.

Zwischen Teilchenrohr und Kranz mußte zur Verhütung von gegenseitiger Influenzierung ein statischer Schutz gebracht werden. Die ganze Zählrohranlage war mit einem allseitigen Panzer von 10 cm Eisen umkleidet, um den Nulleffekt des Kranzes zu vermindern. Der Panzer hatte nur kleine Öffnungen für die Zuleitungen. Die Zuleitungen zum Verstärker waren statisch völlig gegeneinander geschützt, um auch hier Influenzwirkungen zu vermeiden.

Die Aussiebung der zeitlichen Koinzidenzen von Teilchenrohr- und Kranzausschlägen erfolgte in einer Röhrenschaltung mit Addierwerk, wie von Bothe<sup>1)</sup> angegeben. Die Einzelausschläge konnten während der Koinzidenzmessung durch ein Einfadenelektrometer kontrolliert werden, das wahlweise direkt an Teilchenrohr oder Kranz geschaltet wurde. Bei den Borversuchen, wo das Teilchenrohr im Proportionalbereich arbeitete, waren die Teilchenausschläge so klein, daß sie erst durch einen Zweiröhrenwiderstandsverstärker vorverstärkt werden mußten, bevor sie der Koinzidenzschaltung zugeführt wurden.

4. Versuch 1.  $Ra (B + C)$  in einer Glaskapillare. Zur Registrierung der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen von  $Ra (B + C)$  mußten sowohl der Kranz als auch das Teilchenrohr im  $\beta$ -empfindlichen Spannungsbereich (Auslösebereich) arbeiten. Dabei war zu berücksichtigen, daß beide Zähler auch auf Ultrastrahlteilchen ansprechen, welche so Koinzidenzen hervorrufen können. Vor den eigentlichen Messungen mußte daher jeweils für das nachher benutzte Teilchenrohr die Zahl der Ultrastrahlkoinzidenzen gesondert, ohne ein Präparat, bestimmt und von der Zahl der im Hauptversuch gezählten Koinzidenzen in Abzug gebracht werden.

Ferner mußten die zufälligen Koinzidenzen berücksichtigt werden, welche bei nicht zu großer Häufigkeit der Formel gehorchen sollten:

$$Z = 2 N_1 N_2 \tau, \quad (3)$$

wo  $N_1$ ,  $N_2$  die Einzelausschläge von Teilchenrohr und Kranz und  $Z$  die zufälligen Koinzidenzen pro Zeiteinheit bedeuten. Durch Auseinanderlegen

<sup>1)</sup> W. Bothe, ZS. f. Phys. **59**, 1, 1930.



der Zählrohre ergab sich hieraus als kritisches Zeitintervall  $\tau$  unserer Anordnung 1,5 bis  $2 \cdot 10^{-3}$  sec.

Mit dem auf diese Weise bestimmten Wert  $\tau$  wäre es grundsätzlich möglich gewesen, bei den Hauptversuchen die zufälligen Koinzidenzen nach Gleichung (3) zu berechnen. Dieses Verfahren schien uns aber zu indirekt und daher nicht zuverlässig genug. Es wurde deshalb wie bei Becker und Bothe<sup>1)</sup> so verfahren, daß bei getrenntem Teilchenrohr und Kranz durch zusätzliche  $\gamma$ -Bestrahlung im Kranz dieselbe Stoßhäufigkeit hergestellt wurde, wie beim Hauptversuch (im Teilchenrohr war dies von vornherein der Fall, wenn die Strahlenquelle darin verblieb). Die dann gezählten Koinzidenzen stellen unmittelbar die zufälligen des Hauptversuchs dar, man war von der exakten Gültigkeit der theoretischen Formel (3) unabhängig. Kleine Korrekturen, die durch nicht exakt richtige Wahl der zusätzlichen  $\gamma$ -Intensität bedingt waren, konnten unbedenklich nach der Formel (3) vorgenommen werden.

Als Teilchenrohr diente ein Messingrohr von 50 mm Länge, 16 mm lichter Weite und 1 mm Wandstärke. Die Innenelektrode bestand aus einem Glasröhrchen von 0,75 mm Durchmesser und 0,07 mm Wandstärke. Die durch Messinghülsen verkürzte wirksame Länge des versiberten Röhrchens war 11 mm. Zunächst wurde ohne ein Präparat die Zahl der Ultrastrahlkoinzidenzen bestimmt. Im Kranz wurden 38 Stöße pro Minute, im Teilchenrohr etwa 2 pro Minute gezählt. Bei der experimentell gefundenen Trennzeit von 1,5 bis  $2 \cdot 10^{-3}$  sec konnte daher die Zahl der zufälligen Koinzidenzen vernachlässigt werden. Die durch Ultrastrahlen hervorgerufenen Koinzidenzen, welche über eine Zeit von 240 Minuten gezählt wurden, hatten eine Häufigkeit von  $0,700 \pm 0,054$  pro Minute. Dies steht in befriedigendem Einklang mit der bekannten Intensität der Ultrastrahlung.

Das Präparat, das hierauf in das Innenröhrchen des Teilchenzählers gebracht wurde, bestand aus einer kurzen, dünnwandigen Glaskapillare, gefüllt mit höchst verdünnter Ra Em. Hierzu wurden von einer längeren, mit hoch verdünnter Emanation gefüllten Glaskapillare, deren Wandstärke 0,07 mm betrug, kleine Stückchen von etwa 2 mm Länge abgeschmolzen und als Präparate benutzt. Die Gesamtstrahlung der Ra Em und ihrer kurzlebigen Folgeprodukte, die einige Stunden nach der Füllung miteinander im Gleichgewicht stehen, hatte somit eine Schichtdicke von 0,14 mm Glas zu durchdringen, um in das Zählerinnere zu gelangen. Dabei werden die  $\alpha$ -Strahlen der Ra Em, des Ra A und Ra (C + C') völlig ab-

<sup>1)</sup> H. Becker u. W. Bothe, ZS. f. Phys. **76**, 421, 1932.

sorbiert. Die  $\beta$ -Strahlung des Ra B und Ra C dagegen gelangt bis auf ihre weichsten Anteile zur Zählung. Die Länge der Kapillare und damit die Präparatstärke wurde so bemessen, daß etwa 200 bis 300 Teilchen pro Minute gezählt wurden. Hiernach war die Präparatstärke von der Größenordnung  $10^{-7}$  Millicurie.

Eine Messung verlief wie folgt: Das Teilchenrohr, in dessen Innenelektrode sich das Präparat befand, wurde in den Kranz gebracht. Zuerst wurden je 5 Minuten die Einzelstöße gezählt, darauf etwa 30 Minuten Koinzidenzen, dann wieder Einzelstöße usf. etwa 2 bis 3 Stunden lang. Dieser ersten Periode folgte eine zweite, gleiche, mit dem Unterschied, daß das Teilchenrohr zur Ermittlung der zufälligen Koinzidenzen außerhalb des Kranzes und des 10 cm dicken Eisenpanzers befestigt war. Wie schon erwähnt, sorgte ein schwaches Ra-Präparat für den Ausgleich der nun fehlenden  $\gamma$ -Strahlung. Auf diese zweite Periode folgte wieder eine wie die erste usf. Die Gesamtzahl der Perioden pro Messung betrug vier bis sechs.

Das Ergebnis des ersten Versuchs, der aus vier Messungen bestand, ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

Vor der Erläuterung der Tabelle muß noch ein wichtiger Umstand Erwähnung finden: In einer ersten, mehr orientierenden Messung, ohne Absorber zwischen Teilchenrohr und Kranz, wurden  $4,3 \pm 0,47$  Koinzidenzen auf 1000  $\beta$ -Teilchen gezählt. Es war mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die härtesten  $\beta$ -Teilchen des Ra C, nachdem sie das Teilchenrohr durchquert und einen Stromstoß verursacht hatten, noch genügend Energie besaßen, um in einzelnen Fällen selbst noch die Zählerwandungen zu durchdringen und daher praktisch gleichzeitig auch den Kranz zum Ansprechen zu bringen. Jeder solche Fall würde als Koinzidenz gezählt. Um dies nachzuprüfen, wurde zwischen Teilchenrohr und Kranz ein zylindrischer Bleiabsorber von anfänglich 0,5 mm Dicke gebracht (Fig. 1). Tatsächlich nahm die Zahl der Koinzidenzen ab auf den ersten in Tabelle 1, Spalte 8 verzeichneten Wert. Wurde die Absorberdicke noch weiter gesteigert auf 1 mm und 1,5 mm Blei, so blieb die Zahl der Koinzidenzen ungeändert. In Tabelle 1 sind in der ersten Spalte die jeweiligen Absorberdicken angegeben. Die erste und zweite Messung mit 0,5 und 1 mm Bleiabsorption konnten unbedenklich zu den übrigen gerechnet werden, da es sicher ist, daß schon bei 0,5 mm Blei alle Elektronen absorbiert werden. Die zweite Spalte der Tabelle 1 enthält die Zahl der Ultrastrahlkoinzidenzen. In Spalte 3 sind die zufälligen Koinzidenzen, in Spalte 4 die Summe aller Koinzidenzarten, die gezählt wurden, wenn das Teilchenrohr im Kranz war, angegeben. In Spalte 5 sind von den Werten der Spalte 4 die der

Spalte 2 und 3 abgezogen. Die so verbleibenden Zahlen geben die gesuchten  $\gamma$ -Strahlkoinzidenzen an. In Spalte 6 und 7 sind die Einzelimpulse von Kranz und Teilchenrohr angegeben. Die Anzahl der gezählten Quanten ergibt sich (nicht sehr genau) aus Spalte 6 nach Abzug des Nulleffektes. Die Angaben der Spalte 7 enthalten bereits eine nicht sehr wesentliche Korrektur. Bei der Zählung der Einzelimpulse muß nämlich schon das beschränkte Auflösungsvermögen des mechanischen Addierwerkes in Betracht gezogen werden, welches in bekannter Weise bestimmt wurde<sup>1)</sup>. Bei der Messung der kleineren Stoßzahl im Kranz und erst recht der noch viel kleineren Koinzidenzzahl spielt dieser Umstand keine Rolle. Die letzte Spalte 8 endlich enthält die Werte der Spalte 5 bezogen auf 1000  $\beta$ -Teilchen, das ist  $1000 p'_k$  in der Bezeichnung von Ziff. 2. Die unterste Zahl der 8. Spalte ist das gewichtete Mittel aus den darüberstehenden Zahlen, somit das Endergebnis des ersten Versuchs. Es besagt, daß auf 1000  $\beta$ -Teilchen  $1,39 \pm 0,27$  Koinzidenzen mit  $\gamma$ -Strahlen zu beobachten sind. Eine Diskussion dieses Wertes soll erst im Zusammenhang mit dem Ergebnis des zweiten Versuchs unternommen werden.

5. Versuch 2. Ra (B + C) im Teilchenrohr. In einem zweiten Versuch wurde zur völligen Vermeidung von Filterung der  $\beta$ -Strahlen das Teilchenrohr selbst mit Emanation gefüllt. So kam auch der weichste Anteil der  $\beta$ -Strahlung zur Messung. Allerdings mußte berücksichtigt werden, daß dabei nicht nur  $\beta$ -Teilchen, sondern auch  $\alpha$ -Teilchen und Rückstoßstrahlen gezählt werden. Die beiden letzteren verursachen aber sicher keine Koinzidenzen, da die  $\alpha$ -strahlenden Ra Em, Ra A und Ra (C + C') keine oder nur sehr schwache  $\gamma$ -Strahlung aufweisen.

Das Teilchenrohr bestand aus einem Messingrohr von 50 mm Länge, 16 mm lichter Weite und 1 mm Wandstärke. Als Innenelektrode diente ein normaler, dünner, oxydierter Nickeldraht. Vor der Füllung mit Emanation wurde die Anzahl der Ultrastrahlkoinzidenzen für dieses Rohr gemessen. Darauf wurde eine kleine mit Emanation gefüllte Glaskapillare, deren Aktivität in dem Teilchenrohr des ersten Versuchs bestimmt worden war, in einem Gummischlauchansatz des Zählers zerquetscht, so daß die Emanation in das Zählerinnere überdiffundierte. Die Messung begann nach Eintritt des radioaktiven Gleichgewichts. Zwischen Teilchenrohr und Kranz war wieder ein Bleiabsorber von 1,5 mm Dicke. In einer weiteren Messung, Nr. 3 der Tabelle 2, wurde ein kleineres, ebenfalls mit Emanation gefülltes Zählrohr benutzt, um die Dicke des Bleimantels auf 2 mm erhöhen zu

<sup>1)</sup> W. Bothe u. H. Becker, ZS. f. Phys. 66, 307, 1930.



Tabelle 1. Versuch 1.

1	2	3	4	5	6		7	8
Absorber mm Pb	U Ultrastrahl- koinzidenzen pro Min.	Z Zufällige Koinzidenzen pro Min.	U + Z + $\gamma$ Koinzidenzen pro Min. (Teilchenrohr im Kranz)	$\gamma$ Koinzidenzen pro Min.	Kranz-Ausschläge pro Min.		Teilchenrohr- ausschläge = $\beta$ -Teilchen pro Min.	$\gamma$ -Strahl- koinzidenzen auf 1000 $\beta$ -Teilchen
					Nulleffekt	Nulleffekt + $\gamma$ -Strahlen		
1	0,5	0,700 $\pm$ 0,054	0,77 $\pm$ 0,068	1,85 $\pm$ 0,180	0,38 $\pm$ 0,200	38,0 $\pm$ 0,4	44,0 $\pm$ 1	250 $\pm$ 8
2	1,0	0,700 $\pm$ 0,054	0,80 $\pm$ 0,057	1,85 $\pm$ 0,130	0,35 $\pm$ 0,152	38,0 $\pm$ 0,4	44,0 $\pm$ 1	240 $\pm$ 2
3	1,5	0,700 $\pm$ 0,054	0,88 $\pm$ 0,058	1,88 $\pm$ 0,140	0,30 $\pm$ 0,161	38,0 $\pm$ 0,4	45,0 $\pm$ 1	316 $\pm$ 5
4	1,5	0,700 $\pm$ 0,054	0,61 $\pm$ 0,049	1,70 $\pm$ 0,075	0,39 $\pm$ 0,105	38,0 $\pm$ 0,4	44,0 $\pm$ 1	244 $\pm$ 4
gewichtetes Mittel								1,39 $\pm$ 0,27

Tabelle 2. Versuch 2.

1	2	3	4	5	6		7	8	9
Ab- sorber mm Pb	U Ultrastrahl- koinzidenzen pro Min.	Z Zufällige Koinzidenzen pro Min.	U + Z + $\gamma$ Koinzidenzen pro Min. (Teilchenrohr im Kranz)	$\gamma$ Koinzidenzen pro Min.	Kranz-Ausschläge pro Min.		Teilchenrohr- ausschläge pro Min.	$\gamma$ -Strahl- koinzidenzen auf 1000 Teilchen- rohrausschläge	$\gamma$ -Strahl- koinzidenzen auf 1000 $\beta$ -Teilchen
					Nulleffekt	Nulleffekt + $\gamma$ -Strahl.			
1	1,5	0,730 $\pm$ 0,055	1,27 $\pm$ 0,138	3,20 $\pm$ 0,206	1,20 $\pm$ 0,254	38,0 $\pm$ 0,5	44,0 $\pm$ 2	2,42 $\pm$ 0,513	5,65 $\pm$ 1,19
2	1,5	0,730 $\pm$ 0,055	1,06 $\pm$ 0,076	2,22 $\pm$ 0,109	0,43 $\pm$ 0,144	38,0 $\pm$ 0,5	42,0 $\pm$ 2	1,10 $\pm$ 0,368	2,56 $\pm$ 0,86
3	2,0	0,515 $\pm$ 0,056	0,62 $\pm$ 0,064	1,68 $\pm$ 0,114	0,55 $\pm$ 0,143	38,0 $\pm$ 0,5	40,0 $\pm$ 2	1,60 $\pm$ 0,418	3,73 $\pm$ 0,98
gewichtetes Mittel								1,57 $\pm$ 0,24	3,66 $\pm$ 0,56

können. Es zeigte sich aber kein Einfluß auf die Anzahl der Koinzidenzen. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse dieses zweiten Versuchs zusammengestellt. Die Anordnung ist dieselbe wie bei Tabelle 1. Die 8. Spalte enthält, wie auch in Tabelle 1 die  $\beta$ - $\gamma$ -Strahlkoinzidenzen nach allen Abzügen, bezogen auf 1000 Teilchenrohrausschläge. Im ersten Versuch waren Teilchenrohrausschläge gleichbedeutend mit  $\beta$ -Strahlen. Im zweiten Versuch dagegen wurden, wie schon erwähnt, auch  $\alpha$ -Strahlen und Rückstoßatome mitregistriert. Um hier auf die Anzahl der  $\beta$ -Teilchen zu schließen, muß erst der Umrechnungsfaktor bekannt sein. Man kann ihn durch folgende Überlegung finden:

Die  $\alpha$ -Strahlen der Ra Em werden vollständig gezählt, da die Emanation als Gas gleichmäßig im ganzen Zählervolumen verteilt ist.

Die  $\alpha$ -Strahlen des Ra A, das mit den weiteren Folgeprodukten als aktiver Niederschlag an den Zählerwänden sitzt, werden unmittelbar nur zur Hälfte gezählt, da eine Hälfte nach außen in die Wand emittiert wird. Dafür werden aber die Rückstoßteilchen dieser nicht registrierten Hälfte gezählt, so daß insgesamt doch alle  $\alpha$ -Teilchen zur Wirkung gelangen.

Die  $\beta$ -Teilchen des Ra B werden aus demselben Grunde wie vorher nur halb gezählt. Da sie praktisch keine Rückstoßstrahlen erzeugen, geht die eine Hälfte verloren.

Die  $\beta$ -Teilchen des Ra C werden praktisch wegen der kurzen Lebensdauer des Ra C' zugleich mit den  $\alpha$ -Teilchen des Ra C' gezählt. Die  $\beta$ -Teilchen gelangen wieder nur halb zur Wirkung, die  $\alpha$ -Teilchen jedoch wieder wegen ihrer Rückstoßstrahlen alle. Man könnte hier einwenden, daß die Ra C'-Kerne durch den Rückstoß bei ihrer Entstehung so tief in das Wandmaterial eingehämmert wurden, daß sie beim eigenen  $\alpha$ -Zerfall nicht wieder hinausgelangen. Aus Untersuchungen von Kolhörster<sup>1)</sup> am analogen Fall des ThC muß man aber schließen, daß dies nicht der Fall ist. Auf Grund dieser Überlegung wird dann für Ra (C + C') ein Strahl gezählt. In Tabelle 3 sind die obigen Betrachtungen zusammengestellt. Die Summenbildung über Spalte 3 und 4 gibt an, daß unter  $3,5 : 1,5 = 2,33$  Teilchen nur eines ist, das für unsere Koinzidenzzählung in Betracht kommt. Mit diesem Faktor sind in Tabelle 2, Spalte 9 die Zahlen der Spalte 8 multipliziert. Spalte 9 wird also mit den Ergebnissen des ersten Versuchs vergleichbar. Das gewichtete Mittel gibt an, daß auf 1000  $\beta$ -Teilchen jetzt  $3,66 \pm 0,56$  Koinzidenzen zu beobachten sind.

<sup>1)</sup> W. Kolhörster, ZS. f. Phys. 2, 257, 1920.

Tabelle 3. Übersicht über die Strahlungen der Em-Füllung.

1	2	3	4
Element	Strahlenart	Teilchen pro Zerfallsakt	Koinzidierende $\gamma$ -Strahlen
Ra-Em	$\alpha$ + Rückstoßteilchen	1	0
Ra A	$\alpha$ + Rückstoßteilchen	1	0
Ra B	$\beta$ + $\gamma$	$1/2$	$1/2$
Ra C	$\beta$ + $\gamma$	1	1
Ra C'	$\alpha$ + Rückstoßteilchen		
Summe . . . .		3,5	1,5

6. *Diskussion der Ra (B + C)-Messungen.* Bevor wir in die Diskussion der Emanationsversuche eintreten, werde noch auf einen Punkt näher eingegangen, der auch bei der Bewertung der zuletzt ausgeführten Umrechnung eine Rolle spielt. Es handelt sich darum, wie es sich für die Koinzidenzzählung auswirkt, wenn bei einem Zerfallsakt nicht nur je ein Teilchen und ein  $\gamma$ -Strahl emittiert werden, sondern zwei oder mehrere. Weiter oben lag z. B. der Fall vor, daß bei Ra (C + C') in manchen Fällen sowohl ein  $\beta$ -Teilchen als auch gleichzeitig ein  $\alpha$ -Teilchen oder Rückstoßstrahl den Zähler durchquerten. Es ist klar, daß es für die Teilchenzählung gleichgültig ist, ob ein oder mehrere Teilchen zu gleicher Zeit auftreten, denn die Wahrscheinlichkeit, daß ein vorhandenes Teilchen vom Zähler wirklich angezeigt wird, ist praktisch schon gleich 1. Mehrere gleichzeitige Teilchen werden daher vom Zählrohr als ein einziger Stoß registriert. Anders aber bei der Zählung von  $\gamma$ -Quanten, wo die Wahrscheinlichkeit, daß ein den Zähler durchquerendes Quant gezählt wird, kleiner als 1% ist. Hier erhöht ein gleichzeitiges Auftreten von mehreren Quanten sicher die Registrierwahrscheinlichkeit des betreffenden Zerfallsaktes. Denn die Wahrscheinlichkeiten der Zählung jedes einzelnen Quants summieren sich hier einfach, solange die Quantenzahl nicht zu groß ist. Exakt drückt sich die gesamte Registrierwahrscheinlichkeit, die wieder mit  $p_\gamma$  bezeichnet werden möge, in folgender Formel aus:

$$p_\gamma = 1 - (1 - p_1)(1 - p_2) \dots (1 - p_n), \quad (4)$$

wo  $p_1, p_2, \dots, p_n$  die Ansprechwahrscheinlichkeiten des Zählers für die einzelnen Quanten und  $n$  die Anzahl der gleichzeitig emittierten Quanten bedeuten. Wären die  $p_1, p_2, \dots, p_n = 1$ , wie es für Teilchenstrahlen gilt, so würde die Gesamtwahrscheinlichkeit  $p_\gamma$  der Registrierung des Prozesses  $= 1$ . Sind dagegen die  $p_1, p_2, \dots, p_n$  klein, wie bei  $\gamma$ -Quanten, so wird  $p_\gamma = p_1 + p_2 + \dots + p_n$  für nicht zu große  $n$ . Das so allgemein definierte



$p_\gamma$  ist in Gleichung (2) einzusetzen. Der für die  $\gamma$ -Strahlen ausgenutzte Raumwinkel  $\Omega_\gamma$  ergibt sich aus den geometrischen Bedingungen zu  $0,7 \cdot 4\pi$  (Ziff. 3). Ferner wurde beobachtet  $p'_k = 1,39 \cdot 10^{-3}$  für den Versuch 1 und  $p'_k = 3,66 \cdot 10^{-3}$  für den Versuch 2. Damit folgt

$$p_\gamma = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ für Versuch 1,}$$

$$p_\gamma = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ für Versuch 2.}$$

Diese Zahlen stellen naturgemäß Mittelwerte über das ganze Spektrum dar.

Zu einer theoretischen Abschätzung von  $p_\gamma$  gelangt man auf folgendem Wege. Bezeichnet  $\overline{R_\beta}$  die mittlere Reichweite der durch die  $\gamma$ -Strahlen ausgelösten Elektronen,  $\mu_\gamma$  den Absorptionskoeffizienten der  $\gamma$ -Strahlen im Messing der Zählrohrwandung, so ist  $p_\gamma$  nichts anderes als die Wahrscheinlichkeit, daß ein  $\gamma$ -Quant in einer Oberflächenschicht der Dicke  $\overline{R_\beta}$  absorbiert wird, also

$$p_\gamma = \overline{R_\beta} \cdot \mu_\gamma, \quad (5)$$

falls durchschnittlich ein Quant ausgesandt wird. Führt man den Absorptionskoeffizienten der Elektronen ein:

$$\mu_\beta = \frac{1}{\overline{R_\beta}}, \quad \text{so wird} \quad p_\gamma = \frac{\mu_\gamma}{\mu_\beta} = \frac{0,38}{160}$$

nach direkten Zählmessungen für Ra $\gamma$ -Strahlung in Kupfer, welche Kovarik<sup>1)</sup> ausgeführt hat. Dies ergibt  $p_\gamma = 2,4 \cdot 10^{-3}$ , in sehr zufriedenstellender Übereinstimmung mit dem auf völlig anderem Wege gewonnenen Ergebnis unseres Versuchs 1. Die Übereinstimmung wird sogar noch besser, wenn man berücksichtigt, daß bei uns  $\beta$ -Teilchen mitgezählt wurden, welche sicher nicht von  $\gamma$ -Strahlung begleitet sind, nämlich die durch innere Absorption der  $\gamma$ -Strahlen in der Elektronenhülle des Ursprungsatoms entstehenden Elektronen. Diese Elektronen, welche das dem kontinuierlichen Primärspektrum der  $\beta$ -Strahlen überlagerte Linienspektrum darstellen, machen nach Gurney<sup>2)</sup> mindestens 7% der gesamten  $\beta$ -Strahlung aus. Weiter wird  $p_\gamma$  noch dadurch etwas gegen den obigen theoretischen Wert herabgesetzt, daß ein kleiner Teil der ausgelösten Elektronen nach rückwärts gerichtet ist, also nicht in den Zähler eintreten kann.

Auffällig ist dagegen der wesentlich höhere Wert von  $p_\gamma$ , welchen der Versuch 2 lieferte. Ist auch die Umrechnung von der gesamten Teilchenzahl

<sup>1)</sup> Siehe K. W. F. Kohlrausch, Handb. d. exper. Phys. Bd. 15, S. 28.

— <sup>2)</sup> R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. London (A) **109**, 540, 1925.

auf die  $\beta$ -Teilchenzahl, durch welche dieser hohe Wert entstand, im einzelnen etwas unsicher, so läßt sich doch auf keine Weise ein wesentlich kleineres  $p_\gamma$  herausrechnen. Der Grund für den Unterschied muß darin gesucht werden, daß bei Versuch 2 auch die weichsten Anteile der  $\beta$ -Strahlung zur Wirkung kamen, welche bei Versuch 1 in dem umgebenden Glasröhrchen stecken blieben. Man muß schließen, daß diese weichen Anteile häufiger koinzidieren als die härteren. Dies ist in der Tat mit den allgemeinen Vorstellungen über den  $\beta$ -Zerfall verträglich. Denn eine der Teilchenemission folgende Anregung des Kerns muß immer auf Kosten der kinetischen Energie des Teilchens gehen. Je weicher, energieärmer aber das  $\beta$ -Teilchen ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, daß der Kern einen Teil seiner Zerfallsenergie in Form von  $\gamma$ -Strahlung abgegeben hat. Die schnellsten Teilchen haben daher wohl die maximal mögliche Energie erhalten, sind mit keiner weiteren Strahlung gekoppelt und können daher auch keine Koinzidenzen verursachen. Speziell mit der  $\beta$ -Zerfallstheorie von Ellis und Mott<sup>1)</sup> ist unser Resultat qualitativ im Einklang.

Es kommen noch zwei Umstände hinzu, welche im Sinne unseres experimentellen Ergebnisses wirken. Erstens wird für die härteren  $\gamma$ -Strahlen, welche mit den weichen  $\beta$ -Strahlen gekoppelt sind, die Ansprechwahrscheinlichkeit  $p_\gamma$  an sich schon nach Gleichung (5) größer, wie in Ziff. 11 näher auseinandergesetzt wird. Zweitens ist es bei der verwickelten Struktur des  $\gamma$ -Spektrums von Ra (B + C) sicher, daß der Übergang des Kerns aus einem Anregungszustand in den Grundzustand häufig kaskadenartig in mehreren Stufen vor sich geht, wo bei jeder Stufe ein Quant emittiert wird. Das hätte zur Folge, daß gleichzeitig mit einem  $\beta$ -Teilchen mehrere Quanten auftreten, und daß dadurch die Wahrscheinlichkeit der Registrierung eines koinzidierenden Quants gemäß Gleichung (4) erhöht wird. Dies wird wiederum besonders dann eintreten, wenn viel  $\gamma$ -Energie zur Verfügung steht, d. h. bei einem energiearmen  $\beta$ -Strahl.

Alle diese Einflüsse sind heute noch nicht quantitativ erfaßbar. Wir wollen uns also mit dem qualitativen Resultat begnügen, daß Koinzidenzen zwischen  $\beta$ -Teilchen und  $\gamma$ -Strahlen mit der beschriebenen Apparatur in der zu erwartenden Größenordnung beobachtet werden können, und daß darüber hinaus die energieärmeren  $\beta$ -Strahlen häufiger mit  $\gamma$ -Strahlung gekoppelt sind als die energiereicheren.

7. Ziel und allgemeine Anlage der Borversuche. Bothe und Becker<sup>2)</sup> konnten zeigen, daß bei der künstlichen Umwandlung einiger leichter

<sup>1)</sup> C. D. Ellis u. N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 502, 1933.

— <sup>2)</sup> W. Bothe u. H. Becker, ZS. f. Phys. **66**, 289, 1930.

Elemente, darunter des Bors, neben der normalerweise auftretenden Protonenstrahlung eine zusätzliche  $\gamma$ -Strahlung zu beobachten ist. Weiter weisen gerade die Protonen dieser Elemente eine Gruppenstruktur ihrer Reichweite auf. Eine Deutung des Ursprungs der  $\gamma$ -Strahlung auf Grund eines Zusammenhanges mit der Protonenreichweite konnte schon damals auf folgende Art gegeben werden: Das die Umwandlung hervorrufende  $\alpha$ -Teilchen wird in dem Kern eingefangen, die freiwerdende Energie wird an ein Proton übertragen, das entweder mit der ganzen Energie, also großer Reichweite den Kern verläßt, oder aber die verfügbare Gesamtenergie nur zum Teil erhält, während der andere Teil zu einer Kernanregung verbraucht wird. In diesem Fall besitzt das Proton eine kürzere Reichweite, ist dafür aber gekoppelt mit  $\gamma$ -Strahlung, die der Kern bei seinem Übergang in den Grundzustand unmeßbar kurz nach der Protonenemission abgibt. Diese Deutung erhielt eine Stütze in der Beobachtung<sup>1)</sup> am Bor, daß die Energie der  $\gamma$ -Strahlung gerade der Energiedifferenz zweier Protonengruppen entspricht, und daß die relative Ausbeute an  $\gamma$ -Quanten, bezogen auf die zertrümmernden Po- $\alpha$ -Strahlen, mit der Ausbeute an Protonen der kürzeren Gruppe einigermaßen übereinstimmt. Dennoch fehlte es an einem unmittelbaren Beweis dieser Vorstellung. Eine Prüfung der Frage erschien um so dringender nötig, als in anderen Fällen, z. B. beim Aluminium, sich experimentelle Widersprüche mit dieser Auffassung ergaben und sich außerdem herausstellte, daß die in Frage stehenden  $\gamma$ -Strahlen stets gemeinsam mit Neutronen auftreten, so daß sehr wohl die Möglichkeit bestand, daß die Kernanregung mit den Protonen nichts zu tun hatte und die Übereinstimmung beim Bor zufällig war.

Durch direkten Nachweis der zeitlichen Koinzidenz von Protonen einer langsameren Gruppe und  $\gamma$ -Strahlen die obige Annahme bei Bor zu prüfen, war das erste Ziel der Untersuchung. Darüber hinaus sollte festgestellt werden, ob die längste bisher bekannte Protonengruppe des Bors dem Grundzustand des umgewandelten Kerns zuzuordnen ist, oder ob noch eine weitere Gruppe zu erwarten ist.

Bor sendet unter dem Einfluß von Po- $\alpha$ -Strahlen drei verschiedene Reichweitengruppen von Protonen aus<sup>2)</sup>. Die erste, nach Pollard aus zwei Teilgruppen bestehende Gruppe von maximal 18,5 cm Reichweite ist noch nicht völlig geklärt, sie wird leicht durch „natürliche“ Protonen aus wasser-

---

<sup>1)</sup> H. Becker u. W. Bothe, ZS. f. Phys. **76**, 421, 1932. — <sup>2)</sup> W. Bothe, ebenda **63**, 381, 1930; F. Heidenreich, ebenda **86**, 675, 1933; E. Pollard, Phys. Rev. **45**, 555, 1934.



stoffhaltigen Verunreinigungen des Bors oder Poloniums überdeckt. So bleiben für unsere Untersuchung nur zwei Gruppen, die eine bis zu 33 cm, die andere bis zu 75 cm Reichweite. Von einer Million  $\alpha$ -Teilchen werden 6,5 Protonen der kürzeren Gruppe und 0,17 Protonen der längeren Gruppe ausgelöst.

Als Teilchenrohr diente ein Messingrohr von 50 mm Länge, 17 mm lichter Weite und 1 mm Wandstärke. Die Innenelektrode bestand aus einem versilberten Quarzröhrchen von 1,87 mm Durchmesser und einer Wandstärke von 12 cm Luftäquivalent. Die wirksame Länge der Innenelektrode betrug 33 mm. Das Zählrohr arbeitete zur Protonenzählung im  $\beta$ -unempfindlichen Proportionalbereich. Dies hat neben der Verringerung des Nulleffektes den Vorteil, daß keine Ultrastrahlen mehr registriert werden, so daß die gesonderte Bestimmung der Ultrastrahlkoinzidenzen fortfällt.

Als einzige Änderung der Apparatur mußte zur Vorverstärkung der sehr kleinen Protonenausschläge ein weiterer Zweiröhrenverstärker zwischen Teilchenrohr und Koinzidenzanordnung geschaltet werden. Ein wesentlicher Einfluß auf das Auflösungsvermögen war nicht festzustellen. Der Ableitwiderstand am Teilchenrohr wurde auf  $5 \cdot 10^8$  Ohm erniedrigt.

8. *Versuch 3. Borprotonen der 33 cm-Gruppe.* Als Präparat diente ein Silberstift von 0,6 mm Durchmesser, dessen eines Ende etwa 10 mm weit mit Polonium von etwa 0,07 Millicurie beschlagen war. Wurde dieses Präparat, vorläufig noch ohne Bor, in die Innenelektrode des Teilchenrohres gebracht, so zeigten sich zwölf Ausschläge pro Minute. Dies waren natürliche H-Teilchen aus dem Po, die eine Maximalreichweite von rund 16 cm Luft besitzen, und daher zum Teil durch die Quarzwand von 12 cm Luft hindurch in das Zählrohrinnere gelangen konnten. Um eine Borschicht von etwa 3 cm Luftäquivalent herzustellen, erwies sich nach mannigfachen Versuchen der einfachste Weg als der beste, nämlich, gereinigtes, amorphes Bor mittels Alkohol direkt auf das Po aufzuschlemmen. Die Schichten waren genügend homogen, ihre Dicke wurde durch Auswägen bestimmt.

Es war anzunehmen, daß die natürlichen Protonen aus Po und aus Borverunreinigungen, welche eine Reichweite von 16 cm haben, wegen der zusätzlichen Borschicht von etwa 3 cm Luftäquivalent praktisch nicht mehr in das Zählerinnere gelangen konnten. Dies wurde bestätigt, indem über das Po, aber noch ohne Bor, ein sehr dünnwandiges Quarzröhrchen von etwa 4 cm Luftäquivalent geschoben wurde. Hierauf ging die frühere Ausschlagszahl von 12 pro Minute auf den Nulleffekt des Teilchenrohres (0,4 pro Minute) zurück. (Leider war weder eine sicher homogene Bor-



schicht von mehr als 3 cm Luftäquivalent, noch ein Quarzröhrchen von weniger als 4 cm Luftäquivalent herstellbar.) Falls mit der Borschicht noch einige natürliche Protonen oder auch Protonen der 18 cm-Gruppe mitgezählt würden, so läge ihr Einfluß weit innerhalb der Versuchsgenauigkeit.

Der letzterwähnte Versuch zeigt auch, daß eine etwaige Auslösung von Protonen aus dem Silizium des Quarzröhrchens die Borversuche nicht gefälscht haben kann. Protonen der längsten Borgruppe mit 75 cm Reichweite waren wegen ihrer viel kleineren Ausbeute nur zu  $\frac{1}{40}$  der 33 cm-Gruppe zu erwarten.

Tabelle 4 enthält die Zusammenfassung des Versuchsergebnisses mit den nötigen Korrekturen. Hiernach sind zweifellos Koinzidenzen vorhanden, und zwar in noch größerer Häufigkeit als bei den Ra Em-Versuchen.

*9. Versuch 4. Borprotonen der 75 cm-Gruppe.* Es blieb nun noch die längste Gruppe von 75 cm Reichweite zur Untersuchung über. Wegen der viel kleineren Ausbeute dieser Gruppe mußte dazu ein wesentlich stärkeres Po-Präparat (3,6 Millicurie) benutzt werden, um auf etwa dieselbe Protonenanzahl wie bei Versuch 3 zu gelangen. Dies hat den Nachteil, daß die schwer zu beseitigenden, letzten Verunreinigungen des Po mit Ra E, obwohl sie prozentual sehr gering sind, Störungen verursachen können. Zwar sind einzelne  $\beta$ -Teilchen des Ra E unschädlich, da der Teilchenzähler im Proportionalbereich arbeitete, doch können durch statistische Häufung solcher Teilchen Spannungsstöße am Zählendraht entstehen, welche schwer zu unterscheiden sind von den durch Protonen erzeugten. Im vorliegenden Falle war noch besonders ungünstig, daß die Protonen große Energie besaßen und daher besonders schwache Stöße am Zähler ergaben. Dem konnte teilweise dadurch abgeholfen werden, daß durch Quarzabsorber die Protonen der 75 cm-Gruppe stärker abgebremst wurden, als zur völligen Absorption der 33 cm-Gruppe nötig gewesen wäre. Doch durfte hierin nicht zu weit gegangen werden, um nicht zuviel 75 cm-Protonen zu verlieren. Am günstigsten erwies sich eine gesamte Quarzschicht von  $30 + 12 \text{ cm} = 42 \text{ cm}$  Luftäquivalent. Damit erreichte man insgesamt 41 gezählte Ausschläge pro Minute im Teilchenrohr. Hiervon entfielen im Mittel 6 auf gehäufte  $\beta$ -Teilchen, wie durch einen Versuch ohne Bor festgestellt wurde. Die Ergebnisse wurden entsprechend korrigiert und sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Bemerkenswert ist die hohe Zahl der Kranzausschläge in Spalte 4. Diese setzt sich zusammen aus der mit der 33 cm-Gruppe gekoppelten

Tabelle 4. Versuch 3. Borprotonen der 33 cm-Gruppe.

1	2	3	4		5	6
Zufällige Koinzidenzen pro Min.	Z + $\gamma$ Koinzidenzen pro Min. (Teilchenrohr im Kranz)	$\gamma$ -Strahlkoinzidenzen pro Min.	Kranzausschläge pro Min.		Protonen-Ausschläge pro Min.	$\gamma$ -Strahlkoinzidenzen auf 1000 Protonen
			Nulleffekt	Nulleffekt + $\gamma$ -Strahlen		
$0,119 \pm 0,010$	$0,308 \pm 0,016$	$0,189 \pm 0,019$	$40,5 \pm 0,5$	$43,2 \pm 0,5$	$45,2 \pm 0,5$	$4,18 \pm 0,42$

Tabelle 5. Versuch 4. Borprotonen der 75 cm-Gruppe.

1	2	3	4		5	6
Zufällige Koinzidenzen pro Min.	Z + $\gamma$ Koinzidenzen pro Min. (Teilchenrohr im Kranz)	$\gamma$ -Strahlkoinzidenzen pro Min.	Kranzausschläge pro Min.		Protonen-Ausschläge pro Min.	$\gamma$ -Strahlkoinzidenzen auf 1000 Protonen
			Nulleffekt	Nulleffekt + $\gamma$ -Strahlen		
$0,322 \pm 0,010$	$0,319 \pm 0,010$	$-0,003 \pm 0,014$	$38,5 \pm 0,5$	$197 \pm 1$	35,0	$-0,08 \pm 0,42$

Tabelle 6. Versuch 5. Natürliche Protonen.

1	2	3	4	5		6	7
Po-Präparat Millicurie	Zufällige Koinzidenzen pro Min.	Z + $\gamma$ Koinzidenzen pro Min. (Teilchenrohr im Kranz)	$\gamma$ -Strahlkoinzi- denzen pro Min.	Kranzausschläge pro Min.		Protonen- Ausschläge pro Min.	$\gamma$ -Strahl- koinzidenzen auf 1000 Protonen
				Nulleffekt	Nulleffekt + $\gamma$ -Strahlen		
1	0,07	$0,0325 \pm 0,0052$	$0,0325 \pm 0,0052$	$0,000 \pm 0,007$	$38,5 \pm 1$	$12,1 \pm 0,3$	$0,00 \pm 0,60$
2	3,6	$1,54 \pm 0,057$	$1,52 \pm 0,056$	$-0,025 \pm 0,08$	$140,2 \pm 1,5$	$175,0 \pm 1,7$	$-0,14 \pm 0,46$
Gewichtetes Mittel							$-0,09 \pm 0,37$

Bor- $\gamma$ -Strahlung und zum größeren Teil der Eigen- $\gamma$ -Strahlung des Po. Wegen dieser großen Ausschlagszahl waren viele zufällige Koinzidenzen vorhanden, die sich wieder ungünstig auf den Fehler auswirkten. Die Gesamtzeit, mit der jede der beiden Koinzidenzzahlen gemessen wurde, mußte daher von 20 Stunden bei Versuch 3 auf 50 Stunden bei Versuch 4 erhöht werden. Die letzte Spalte der Tabelle 5 enthält wieder die Anzahl der Koinzidenzen, bezogen auf 1000 Protonen. Es wurden also tatsächlich bei der 75 cm-Gruppe keine Koinzidenzen gefunden. Die Schlüsse, die man daraus ziehen kann, werden in der Diskussion Ziff. 11 behandelt.

*10. Versuch 5. Kontrollversuch mit natürlichen Protonen.* Als letzter Versuch wurde zur nochmaligen Kontrolle des Meßprinzips eine Suche nach Koinzidenzen der natürlichen Protonen aus Po unternommen. Zu diesem Zweck wurde sowohl das schwache Präparat des Versuchs 3 als auch das starke des Versuchs 4 durch Abwaschen mit Alkohol von Bor befreit, die Quarzabsorber entfernt, so daß die Gesamtaborption wieder 12 cm Luftäquivalent betrug, und beide Poloniumpräparate auf Koinzidenzen untersucht. Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse mit dem schwachen und dem starken Präparat. Man sieht, daß keine Koinzidenzen beobachtet werden konnten. In der Tat fehlt auch eine  $\gamma$ -Strahlung, die dafür in Betracht käme, da man die Po- $\gamma$ -Strahlung mit einer Ausbeute von nur 7 Quanten auf eine Million  $\alpha$ -Teilchen<sup>1)</sup> ausschließen kann. Dieser Versuch beweist eindringlich die Zuverlässigkeit der Methode.

*11. Diskussion der Protonenversuche.* Ein Vergleich der Tabellen 5 und 6 läßt einen Schluß auf die Ausbeute der Bor- $\gamma$ -Strahlung zu. Die Stoßzahl im Kranz der Tabelle 5 gibt die Summe von Nulleffekt, Bor- $\gamma$ -Strahlung und Po- $\gamma$ -Strahlung an. In Tabelle 6 fehlt die Bor- $\gamma$ -Strahlung, da das Präparat nur aus Po bestand. Durch Differenzbildung ergeben sich die zur Zählung gelangenden Borquanten zu 55 pro Minute. Andererseits ist die Präparatstärke des Po-Präparates bekannt, die in einer geeichten Apparatur nach Fränz<sup>2)</sup> zu 3,6 Millicurie bestimmt wurde. Von der  $\alpha$ -Strahlung wird aber nur die Hälfte nach vorwärts für die Borumwandlung ausgenutzt, also 1,8 Millicurie. Von  $N$  pro Minute emittierten Quanten werden gezählt:

$$N \cdot p_{\gamma} \cdot \frac{\Omega_{\gamma}}{4\pi} = 55.$$

<sup>1)</sup> W. Bothe u. H. Becker, ZS. f. Phys. **66**, 307, 1930. — <sup>2)</sup> H. Fränz, ZS. f. Phys. **44**, 757, 1927.

Nach Formel (2) ist  $p_\gamma \cdot \Omega_\gamma / 4\pi$  aber gerade die Wahrscheinlichkeit  $p'_k$ , daß ein gleichzeitig mit einem Teilchen emittiertes Quant registriert wird, unter der Annahme, daß alle Teilchen der in Betracht kommenden Art mit  $\gamma$ -Strahlen gekoppelt sind. Für die Bor- $\gamma$ -Strahlung ist  $p'_k$  aus Tabelle 7 zu ersehen. Mittels dieses Wertes  $p'_k = 4,18 \cdot 10^{-3}$  berechnet sich die Zahl  $N$  der von 1,8 Millicurie Po aus Bor ausgelösten Quanten zu 13200 pro Minute. Dies entspricht einer Ausbeute von 3,3 Quanten auf  $10^6$   $\alpha$ -Teilchen, in befriedigendem Einklang mit dem von Bothe und Becker<sup>1)</sup> erhaltenen Wert von  $4 \cdot 10^{-6}$ . Umgekehrt wird durch diese Übereinstimmung der aus Koinzidenzmessungen an der 33 cm-Gruppe erhaltene Wert  $p'_k$  für Borquanten gestützt. Indessen würde man wohl die Meßgenauigkeit überspannen, wenn man daraus auch den Schluß ziehen wollte, daß *sämtliche*  $\gamma$ -Strahlen an die Protonen gebunden sind und z. B. keine an die Neutronen des Bors. Auch darf man wohl nicht den Schluß wagen, daß die unmittelbar gemessene Protonenausbeute von  $6,8 \cdot 10^{-6}$ , welche ja mit der  $\gamma$ -Ausbeute übereinstimmen sollte, zu hoch ist.

Zur weiteren Diskussion seien die Ergebnisse aller ausgeführten Versuche in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7. Ergebnisse aller Versuche.

	1	2	3	4	5
	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5
$p'_k \cdot 10^3$	$1,39 \pm 0,27$	$3,66 \pm 0,24$	$4,18 \pm 0,42$	$-0,08 \pm 0,42$	$-0,09 \pm 0,37$
$p_\gamma \cdot 10^3$	2,0	5,2	6,0	0,0	0,0

Auffällig ist zunächst, daß die Bor- $\gamma$ -Strahlung häufiger mit den ihr zugehörigen Teilchen koinzidiert als die Ra (B + C)- $\gamma$ -Strahlung. Dieser Punkt muß daher eingehender erörtert werden. Der Borwert liegt eher noch über dem zweiten Emanationswert, dessen Höhe in Ziff. 6 schon mit einiger Wahrscheinlichkeit der gleichzeitigen Emission von mehreren Quanten zugeschrieben werden konnte. Diese Ursache kommt hier wohl nicht in Betracht, da die Bor- $\gamma$ -Strahlung wahrscheinlich nur eine Energiegruppe von  $3 \cdot 10^6$  e-Volt enthält. Der Grund muß in der Abhängigkeit der Ansprechwahrscheinlichkeit  $p_\gamma$  eines Zählrohres auf Quanten von der Wellenlänge der Quanten gesucht werden. Diese Abhängigkeit ist durch Gleichung (5), Ziff. 6 angenähert beschrieben; es ist hiernach plausibel,

<sup>1)</sup> W. Bothe u. H. Becker, l. c.



daß bei wachsender  $\gamma$ -Energie die Ansprechwahrscheinlichkeit größer wird, da die Reichweite  $\bar{R}_\beta$  der Sekundärelektronen mit wachsender Energie  $E$  rascher zunimmt, als die Absorbierbarkeit der auslösenden  $\gamma$ -Strahlen abnimmt. Eine rohe Abschätzung zeigt, daß dieser Umstand sehr wohl die größere Koinzidenzhäufigkeit der härteren Bor- $\gamma$ -Strahlung zu erklären vermag. Die empirischen Werte der praktischen Elektronenreichweiten<sup>1)</sup> lassen sich in dem Energiebereich  $E = 1$  bis  $3 \cdot 10^6$  e-Volt recht gut durch  $E^{5/4}$  darstellen, während in demselben Bereich der Streukoeffizient von  $\gamma$ -Strahlen, wie ihn die Klein-Nishina-Formel liefert, überraschend gut durch  $E^{-1/2}$  wiedergegeben wird. Die Photoabsorption in Messing kann vernachlässigt werden. Daher sollte  $p_\gamma$  etwa mit  $E^{3/4}$  gehen; das ergibt für den genannten Energiebereich eine Zunahme um den Faktor 2,28. Da die mittlere Energie der  $\gamma$ -Strahlung des Ra (B + C) höchstens  $10^6$  e-Volt ist, erscheint das experimentelle Verhältnis der  $p_\gamma$  ( $4,2/1,39 = 3$ ) plausibel.

Die Ergebnisse für Bor bestätigen die Annahme von Bothe und Becker über den Ursprung der  $\gamma$ -Strahlung bei der künstlichen Umwandlung des Bors. Die Bor- $\gamma$ -Strahlung ist allein an die Protonen der 33 cm-Gruppe, nicht an die der 75 cm-Gruppe gebunden. Dies besagt, daß sich der Kern nach Aussendung eines 75 cm-Protons sofort im Grundzustand befindet, während er nach der Emission eines 33 cm-Protons kurze Zeit in einem Anregungszustand verbleibt, um erst dann unter  $\gamma$ -Strahlung in den Grundzustand zurückzufallen. Weiter kann man jetzt sicher sein, daß längere Protonengruppen als die 75 cm-Gruppe nicht auftreten. Das Vorhandensein solcher noch energiereicherer Protonen ist ja bei kleinen Intensitäten auf direktem Wege nie ganz auszuschließen. Erst die Koinzidenzmethode liefert dafür ein eindeutiges Kriterium, denn falls eine noch längere Protonengruppe vorhanden wäre, so müßte die Energiedifferenz zwischen ihr und der 75 cm-Gruppe in Form einer  $\gamma$ -Strahlung ausgesandt werden, welche mit der 75 cm-Gruppe zeitlich gekoppelt wäre.

Die allgemeine Bedeutung solcher Schlüsse liegt darin, daß eine sichere Aufstellung der Energiebilanz einer Kernumwandlung ermöglicht wird. Sind in unserem Falle die Massen von Wasserstoff, Helium und Bor hinreichend genau bekannt<sup>2)</sup>, so führt die Energiebilanz des behandelten Prozesses auf einen sicheren Wert für die Masse des entstehenden  $C^{13}$ -Kerns,

<sup>1)</sup> Siehe W. Bothe, Handb. d. Phys. XXII/2, S. 36, 1933. — <sup>2)</sup> Vgl. F. W. Aston, Nature **135**, 541, 1935.

da jetzt von der  $\gamma$ -Energie abgesehen werden kann, sofern man mit der 75 cm-Gruppe rechnet.

Ist somit die Protonenumwandlung des Bors völlig geklärt, so kann über die zweite Umwandlungsart desselben Elements, welche unter Neutronenaussendung vor sich geht<sup>1)</sup>, nichts aus den vorliegenden Versuchen geschlossen werden. Es bleibt durchaus die Möglichkeit offen, daß auch die Neutronen zum Teil von  $\gamma$ -Strahlung begleitet sind. Die Klärung dieser Fragen nach derselben Methode bietet keine grundsätzlichen Schwierigkeiten und ist in Vorbereitung.

Was die künstliche Umwandlung anderer Elemente durch  $\alpha$ -Strahlen betrifft, so kann man wohl damit rechnen, daß dort ähnliche Verhältnisse auftreten. Die Unstimmigkeiten, die z. B. beim Aluminium noch bestehen, wo die  $\gamma$ -Energie nicht in das Energiespektrum der Protonen zu passen scheint, werden entweder in experimentellen Unvollkommenheiten oder in der Überlagerung anderer, etwa mit der Neutronenemission zusammenhängender Vorgänge ihre Ursache haben. Auch solche Fälle sind der Koinzidenzmethode zugänglich, wenn auch die experimentellen Verhältnisse im allgemeinen etwas schwieriger sein werden als beim Bor, vor allem wegen der geringen Intensitäten und der komplizierten Struktur der Spektren.

Von weiteren Problemen, welche nach dieser Methode behandelt werden können, seien nur folgende kurz angedeutet: Man kann die gleichzeitige Aussendung zweier Teilchen oder zweier  $\gamma$ -Strahlen feststellen. Auch wenn eine koinzidierende  $\gamma$ -Strahlung inhomogen ist, kann man durch Filterung feststellen, welche Anteile koinzidieren, ähnlich wie es bei den beschriebenen Versuchen für die Teilchenstrahlungen durchgeführt wurde.

*Zusammenfassung.* Es wird eine Koinzidenzanordnung beschrieben, mit welcher zeitliche Kopplungen zwischen verschiedenen Kernstrahlungen festgestellt werden können.

Mit dieser Anordnung wird die gleichzeitige Emission von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen des Ra (B + C) nachgewiesen. Versuche mit und ohne Filterung der  $\beta$ -Strahlen deuten darauf hin, daß die  $\gamma$ -Strahlung stärker an die langsameren Anteile der  $\beta$ -Strahlung gebunden ist. Dies ist aus sehr allgemeinen Überlegungen heraus verständlich.

---

<sup>1)</sup> I. Curie, C. R. **193**, 1412, 1931.

Für die Umwandlung des Bors durch Po- $\alpha$ -Strahlen zeigt sich, daß die Bor- $\gamma$ -Strahlung zu einem wesentlichen Teil, wenn nicht ganz, an die 33 cm-Protonengruppe gebunden ist, daß dagegen die 75 cm-Gruppe sicher nicht von  $\gamma$ -Strahlen begleitet ist. Damit ist die von Bothe und Becker gegebene Deutung der  $\gamma$ -Strahlung unmittelbar bestätigt und die Energiebilanz des Umwandlungsprozesses auf eine sichere Grundlage gestellt. Ein Kontrollversuch mit natürlichen Protonen zeigt, wie zu erwarten, daß keine zugehörige  $\gamma$ -Strahlung existiert. Weitere Anwendungsmöglichkeiten der Methode werden angedeutet.

Die Arbeit wurde begonnen im Physikalisch-Radiologischen Institut der Universität Heidelberg und beendet im Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Institut für Physik, in Heidelberg.

Herrn Prof. Dr. W. Bothe bin ich zu großem Dank verpflichtet für die Überlassung des Themas und fördernde Ratschläge im Verlauf der Arbeit. Herrn Dr. H. Klarmann danke ich für seine Unterstützung bei der Herstellung und Messung der Poloniumpräparate. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft) und die Preußische Akademie der Wissenschaften haben Herrn Prof. Bothe Mittel für diese Untersuchung zur Verfügung gestellt.

*Heidelberg*, Institut für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, April 1935.

---

## Verbesserte Fluorometermethode zur Messung der Abklingzeiten der Fluoreszenzstrahlung.

Von W. Szymanowski in Warschau.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1935.)

Die Fluorometermethode zur Messung der Resonanz- und Fluoreszenzstrahlung wurde weiterentwickelt und verbessert. Größere Lichtintensität wurde durch Verwendung von höherer Hochfrequenzspannung erzielt. Die Meßgenauigkeit wurde durch Verwendung eines Babinet-Soleil-Kompensators mit Szivessischer Platte wesentlich erhöht. Durch Aufnahme von zwei Kurven der Phasenverschiebung als Funktion der Entfernung eines Fahrgestells von den Kerr-Zellen sowohl für das zerstreute wie auch für das Fluoreszenzlicht und durch Auffinden der Verschiebung ihrer Minima könnten die von Duschinsky hervorgehobenen Schwierigkeiten vermieden werden. Die mittlere Meßgenauigkeit der verbesserten Fluorometermethode beträgt  $0,2$  bis  $0,3 \cdot 10^{-9}$  sec.

Die Fluorometermethode, die von Gaviola<sup>1)</sup> zur Messung der Fluoreszenz- und Resonanzstrahlung entwickelt wurde, beruht bekanntlich auf einer Anordnung, die den elektrooptischen Kerr-Effekt benutzt. Die beiden aus je zwei gekreuzten Nicolschen Prismen und einer mit Hochfrequenz betriebenen Kerr-Zelle gebildeten Systeme ( $N_1 K_1 N_2$  bzw.  $N_3 K_2 N_4$ , Fig. 1) sind für die von  $L$  kommende erregende Strahlung bzw.

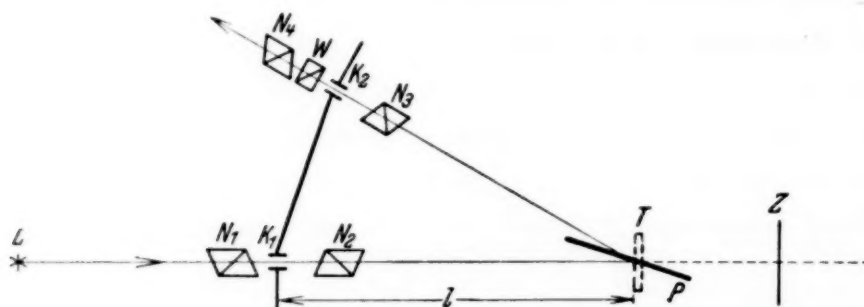


Fig. 1. Fluorometer von Gaviola.  $L$  Lichtquelle;  $N_1, N_2, N_3, N_4$  paarweise gekreuzte Nicols.  $K_1, K_2$  Kerr-Zellen;  $Z$  Spiegel;  $T$  Trog;  $P$  Halbdurchlässige Platte.

das von einem Troge  $T$  ausgehende Fluoreszenzlicht nur in den Augenblicken durchlässig, an denen das Feld an  $K_1$  bzw.  $K_2$  anliegt. Zwischen diesen beiden Ereignissen wird durch die Zeit, die das Licht zum Zurücklegen der Strecke  $K_1 T K_2$  bzw. des variablen Weges  $K_1 Z K_2$  braucht, eine zeitliche Verschiebung hervorgerufen. Die hierdurch entstehende, nach Durchgang von  $K_2$ , elliptische Polarisation mißt man in bekannter Weise mittels des Wollastonschen Prismas  $W$  und des drehbaren Nicols  $N_4$ .

<sup>1)</sup> E. Gaviola, Ann. d. Phys. **81**, 681, 1926; ZS. f. Phys. **42**, 853, 1927.



Die variable Elliptizität nach einem zeitlosen „Emissionsprozeß“, nämlich Reflexion von  $Z$  mit Hilfe der halbdurchlässigen Platte  $P$  in variablen Abständen des Spiegels  $Z$  von  $K_1$  und  $K_2$ , wird bestimmt (Spiegelkurve) und nach Austausch der halbdurchlässigen Platte mit einem Troge  $T$ , der die fluoreszierende Substanz enthält, wird für diese im fixen Abstand  $l$  von  $K_1$  die Elliptizität gemessen. Der Wert entspricht einer bestimmten Verschiebung des Spiegels gegenüber  $T$  auf der Spiegelkurve, aus der die entsprechende Abklingzeit der untersuchten Substanz bestimmt werden kann. Diese Methode wurde ohne wesentliche Änderungen von Hupfeld<sup>1)</sup> und Duschinsky<sup>2)</sup> benutzt, sie hat jedoch folgende Nachteile: 1. geringe Lichtstärke der gemessenen Fluoreszenz oder -Resonanzstrahlung; 2. kleine Meßgenauigkeit der Elliptizität mittels Wollaston und Nicol; 3. unrichtige Auswertung der Abklingzeit aus der Spiegelkurve. Wie Duschinsky<sup>3)</sup> theoretisch nachgewiesen hat, ist bei der Gaviolaschen Methode die eventuelle Deformierung (Einebnungseffekt) der nur in einem Punkt gemessenen Fluoreszenzstrahlungskurve (Elliptizität als Funktion der eventuell variablen Entfernung des Troges  $T$ ) unberücksichtigt geblieben, was größere Fehler in der Auswertung der Abklingzeit verursachen kann. Ziel der vorliegenden Arbeit war daher, die Fluorometermethode zu verbessern, um alle obengenannten Nachteile möglichst zu korrigieren und die Abklingzeiten genau und eindeutig bestimmen zu können. Zu diesem Zwecke wurde die Methode nach den folgenden Gesichtspunkten verbessert:

1. *Lichtstärke.* Um eine möglichst große Lichtmenge durch die Kerr-Zellen durchzulassen, wurde der Plattenabstand viel größer gewählt als bei der Apparatur der obengenannten Autoren. Andererseits muß aber die durchgelassene Intensität ein Maximum sein, was bekanntlich für einen sinusförmigen Spannungsverlauf nur bei einer Phasenverschiebung  $2p = \frac{\pi}{4}$  für den Kerr-Effekt bei konstanter Spannung eintreten kann. Um also diesen Wert einzuhalten, muß bei größerem Plattenabstand eine entweder höhere Spannung gewählt oder aber es müssen längere Platten benutzt werden.

2. *Genauigkeit der Messungen.* Um mit Wollaston und Nicol wirklich präzise Messungen auszuführen, müßte man zwei aneinander grenzende, gleichmäßig beleuchtete Gesichtsfelder haben. Um dies zu erreichen, müßte man aber eine Anordnung mit Biprisma und Mattscheibe wählen, die die ohnehin kleine Lichtstärke noch weiter herabsetzen würde. In der

<sup>1)</sup> H. Hupfeld, ZS. f. Phys. **54**, 484, 1929. — <sup>2)</sup> F. Duschinsky, ebenda **78**, 586, 1933. — <sup>3)</sup> F. Duschinsky, ebenda **81**, 7, 23, 1933.

vorliegenden Arbeit hat man die Benutzung eines Babinet-Soleilschen Kompensators mit Szivessischer Halbschattenplatte als günstigere Lösung gefunden, wobei die Einstellungsgenauigkeit der älteren Methode gegenüber wesentlich gesteigert wurde.

3. *Auswertung der Abklingzeit.* Um die durch Duschinsky<sup>1)</sup> gezeigten Schwierigkeiten zu vermeiden, wurde die ganze Apparatur so modifiziert, daß man nicht nur die Spiegelkurve, sondern auch die dieser Kurve entsprechende und gegen sie verschobene Kurve für die Fluoreszenzstrahlung aufnehmen konnte. Fig. 2 zeigt die schematische Darstellung der Apparatur.

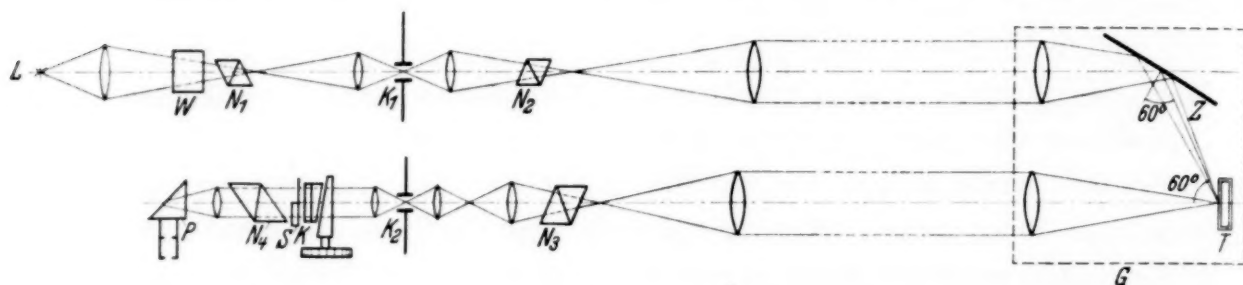


Fig. 2. Verbesserte Fluorometeranordnung. *L* Lichtquelle; *N*<sub>1</sub>, *N*<sub>2</sub>, *N*<sub>3</sub>, *N*<sub>4</sub> paarweise gekreuzte Nicols; *K*<sub>1</sub>, *K*<sub>2</sub> Kerr-Zellen; *Z* Spiegel; *T* Troge; *G* Fahrgestell; *K* Babinet-Soleil-Kompensator; *S* Szivessi-Platte; *P* Totalreflektierendes Prisma.

Die Linsenoptik wurde sehr sorgfältig gewählt, weil durch Vermeiden von Verlusten die Leistungsfähigkeit der Apparatur ganz besonders gesteigert werden kann. Das Licht von einer mit 20 Amp. brennenden automatischen Bogenlampe passierte mit Hilfe eines passenden Linsensystems ein Wasserfilter *W* und ein System von zwei gekreuzten Nicols (*N*<sub>1</sub> *N*<sub>2</sub>) und einer dazwischen gelegten Kerr-Zelle *K*<sub>1</sub>. Dieser Lichtstrahl wurde von einem auf einem kleinen Fahrgestell *G* fixierten Spiegel *Z* nach *T* reflektiert, wo er entweder an einem Stückchen weißen Papiers zerstreut wurde (zeitloser Prozeß) oder zur Erregung der im Troge *T* befindlichen fluoreszierenden Substanz dient. Das zerstreute oder Fluoreszenzlicht gelangte alsdann zum Nicol *N*<sub>3</sub>, zur Kerr-Zelle *K*<sub>2</sub>, zum Babinet-Soleilschen Kompensator *K'* mit Szivessischer Platte *S* und zum vierten Nicol *N*<sub>4</sub>, der gegen *N*<sub>3</sub> gekreuzt war. Die beiden Halbschattenhälften wurden durch passende Linsen und ein Totalreflexionsprisma in einem kleinen Fernrohr beobachtet. Die Achsen der beiden Kerr-Zellen waren um 45° gegen die Horizontale und gegen die Nicols geneigt, wobei der elektrische Vektor des vom Nicol *N*<sub>2</sub> austretenden Lichtstrahles nach Belieben horizontal ( $\parallel$  zur Einfallsebene *N*<sub>2</sub> *Z* *T*) oder vertikal gestellt werden konnte. Das Gestell konnte von der Beobachtungsstelle aus leicht verschoben werden.

<sup>1)</sup> F. Duschinsky, l. c.

*Elektrischer Teil.* Fig. 3 zeigt das Schaltungsschema der Anlage. Zur Erzeugung der hochfrequenten Schwingungen wurde eine 500 Watt-

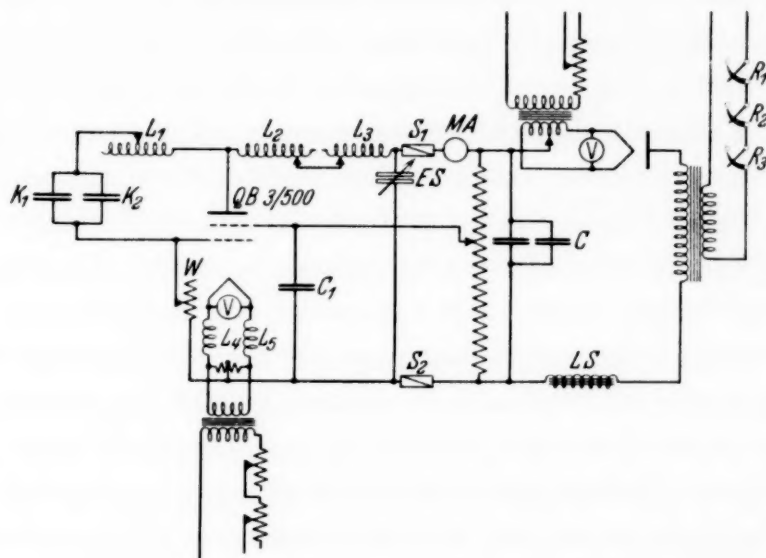


Fig. 3. Schaltungsschema des Hochfrequenzgenerators.

QB 3/500 Senderöhre;  $K_1$ ,  $K_2$  Kerr-Zellen;  $L_1$  Selbstinduktionsspule;  $L_2$ ,  $L_3$ ,  $L_4$ ,  $L_5$  Hochfrequenzdrossel;  $L_S$  Niederfrequenzdrossel;  $W$  Gitterwiderstand;  $ES$  Elektrostatisches Voltmeter;  $V$  Voltmeter;  $S_1$ ,  $S_2$  Sicherungen;  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  Regulierwiderstände;  $C$  Kapazitäten.

Philipps-Senderöhre QB 3/500 verwendet. Die Kerr-Zellen lagen direkt an der Gleichstromspannung, so, daß sich diese wie bei Gaviola der hochfrequenten Spannung superponierte. Sie betrug ungefähr 3100 Volt, und die Röhre wurde mit Hilfe eines Elektrometers bei gegebener Wellenlänge so ausgesteuert, daß die hochfrequente Spannung einen Wert von ungefähr 3000 Volt hatte. Die Wellenlänge konnte leicht durch Änderung der Windungszahl der Anodenselbstinduktionsspule in weiten Grenzen vorgenommen werden. Gegen Durchschlagen der Kerr-Zellen wurde die Anlage durch Sicherungen geschützt.

*Die Kerr-Zellen.* Die Konstruktion der Kerr-Zellen wurde mit besonderer Sorgfalt durchgeführt. Nach vielen Proben wurde eine Form wie in Fig. 4 gewählt.

Diese Form sicherte eine gute Zirkulation des Nitrobenzols in der Zelle, wodurch bessere Kühlung erreicht werden kann, was auch teil-

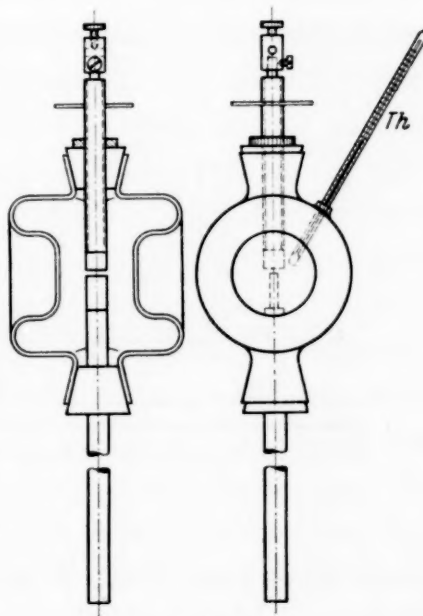


Fig. 4. Kerr-Zellen.

weise durch die herausragenden Elektroden bewirkt wurde. Um eine zu rasche Erwärmung zu vermeiden, wurde auch versucht, diese Teile in Kältemischungen und sogar in flüssige Luft einzutauschen. Dies hat sich aber sowohl als umständlich wie auch als unzweckmäßig erwiesen. Die Elektroden waren in Schliffen der Gefäße eingepaßt, wobei die unteren Elektroden am Glas von außen mit de Khotinsky-Zement befestigt wurden. Die oberen Elektroden waren drehbar, wodurch ihre Abstände von den unteren Elektroden mit einer Genauigkeit von 0,02 mm geändert werden konnten. Als Material der Elektroden wurde Aluminium gewählt. Die Abmessungen waren bei den ersten Ausführungen dieselben wie bei Gaviola, d. h. die untere Elektrode (rechteckig) 5 mm lang und 1 mm breit, die obere dagegen (kreisförmig) 5 mm im Durchmesser. Bei einer 3100 Volt-Anodenspannung war dann der Abstand zwischen ihnen für  $p = \pi/8$  ungefähr 1 mm. Um dann die durchgelassene Lichtmenge noch weiter zu steigern, wurden alle Elektrodenabmessungen verdoppelt, wodurch man für  $d$  bei derselben Anodenspannung und demselben  $p$  ungefähr 1,7 mm erreichte. Ein Thermometer *Th*, das in jeder Zelle und in der Nähe der oberen Elektrode befestigt war, diente zur ständigen Kontrolle der Temperatur des Nitrobenzols. Es wurde das beste handelsübliche Nitrobenzol nach dreifacher Destillation benutzt.

*Fahrgestell.* Um, wie schon erwähnt, beide Kurven (Phasenverschiebung als Funktion der Entfernung von  $K_1$  und  $K_2$ ) für zerstreutes oder für Fluoreszenzlicht schnell und bequem aufzunehmen, mußte folgende Anordnung gewählt werden. Ein fahrbares Gestell, auf dem (Fig. 5) zwei Linsen, der

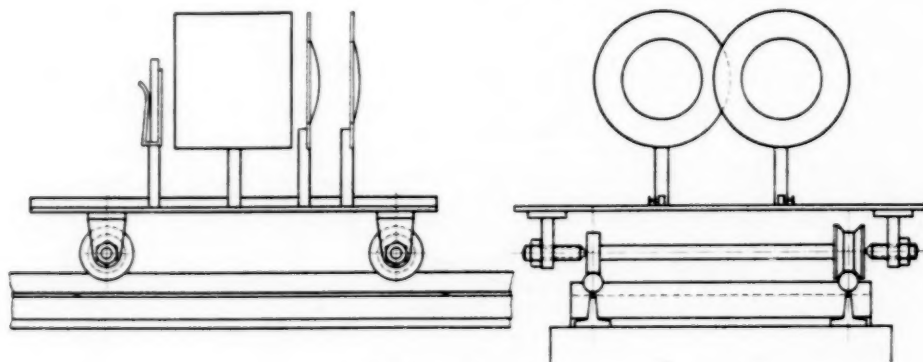


Fig. 5. Fahrgestell.

Spiegel *Z* und der Trog *T* befestigt waren, konnte auf einer 5 m langen Fahrbahn leicht verschoben werden. Diese Fahrbahn bestand aus zwei 5 m langen Rundstahlröhren von 20 mm Durchmesser, die mittels T-Trägern auf fünf Betonsäulen befestigt waren. Um Durchbiegungen der Bahn zu vermeiden, waren zwischen den Säulen auch T-Träger unterhalb der Rund-



eisen befestigt. Mit Hilfe kleiner in den Trägern befestigten Stellschrauben konnte die Bahn mit großer Präzision so einreguliert werden, daß der re-emittierte Lichtstrahl während der Verschiebung des Fahrgestells vollkommen parallel zur Bahn blieb. Auf dem Fahrgestell konnte eventuell auch ein Thermostat angebracht werden.

*Justierung der Apparatur und Durchführung der Messungen.* Nachdem die Senderöhre, wie schon erwähnt, mit Hilfe eines kleinen Elektrometers richtig ausgesteuert war, mußten die Kerr-Zellen für den Wert  $p = \pi/8$  eingestellt werden. Dies geschah in der Weise, daß die Verbindung der Schirmgitterspannung zum Potentiometer (siehe Fig. 3) unterbrochen wurde, infolgedessen keine Schwingungen durch die Röhre erzeugt werden konnten. Dann lagen beide Zellen nur an der benutzten Gleichstromanoden-spannung. Der Plattenabstand der Zelle  $K_2$  wurde so lange geändert, bis man im Kompensator die Phasenverschiebung  $\alpha = 2p = \pi/4$  erreichte.  $K_1$  wurde dann auf den gleichen Plattenabstand eingestellt. Im allgemeinen blieb die im Gesichtsfeld des Fernrohres beim Verschieben des Fahrgestells beobachtete Lichtintensität angenähert konstant; übrigens hätten ihre Änderungen auch keinen Einfluß auf die Messung der Phasenverschiebung, da die beiden Gesichtsfelder in gleicher Weise beeinflußt wurden. Um jedoch systematische Fehler, die eine Phasenverschiebung bei Änderung der Lage des Fahrgestells vortäuschen könnten (schräge Stellung des Lichtstrahles in verschiedenen Punkten der Bahn usw.) zu vermeiden, wurde immer sorgfältig nachgeprüft, ob sich sowohl die Nullstellung des Kompensators wie auch der Wert  $\alpha = 2p = \pi/4$  für Gleichspannung beim Verschieben des Fahrgestells auf der ganzen Bahn nicht änderte. Man konnte dann im Gegenteil beim Einschalten der Schwingungen und Verschieben des Fahrgestells sehr deutlich ein Verdunkeln oder eventuelles Aufhellen des einen Gesichtsfeldes gegenüber dem anderen, und zwar sowohl für die re-emittierte Fluoreszenzstrahlung, wie auch für die durch ein passendes Lichtfilter durchgelassene zeitlos zerstreute Strahlung beobachten. Bekanntlich ist der Kerr-Effekt temperaturabhängig, andererseits könnte sich durch Erwärmung des Nitrobenzols und die dadurch verursachte Änderung ihrer Dielektrizitätskonstante die Wellenlänge der Schwingungen ändern. Um dies zu vermeiden, wurden alle Messungen bei einem bestimmten Temperaturniveau in den Kerr-Zellen vorgenommen. Die Temperatur in den Kerr-Zellen stieg beim Einschalten der Hochfrequenz um ungefähr  $4^{\circ}\text{C}/\text{Min.}$  Die einzelnen Messungen mußten also in kurzer Zeit (ungefähr 7 Sekunden) ausgeführt werden, um Temperaturfehler zu vermeiden. Um eine verhältnismäßig schnelle Kühlung nach jeder Messung zu erreichen, wurde

als Temperaturniveau  $35^{\circ}\text{C}$  gewählt, wobei die Temperaturänderungen während der Messung  $0,5^{\circ}\text{C}$  nicht überstiegen. Solche Temperaturänderungen verursachten keine merkbaren Fehler.

Als große Fehlerquelle wurden auch eventuelle Schwankungen der transformierten Netzspannungen gefunden. Schon  $0,5\%$  Schwankungen waren auf den Wert der Phasenverschiebung (wegen der quadratischen Spannungsabhängigkeit) von Einfluß. Die Messungen durften also nur in solchen Tagesperioden ausgeführt werden, wo die Spannung im Institut ziemlich konstant blieb.

Die Bahn war in 25 cm lange Teilstrecken geteilt. Der Gang der Messung war folgender: Die Nullage des Kompensators wurde bestimmt, dann wurden die Nicols  $N_1$  und  $N_2$  gekreuzt, die Hochspannung stufenweise durch den Regulierwiderstand  $R_3$  eingeschaltet und das Nitrobenzol in den Kerr-Zellen bis zum Meßniveau  $34,5^{\circ}\text{C}$  erwärmt, wobei das Gestell  $G$  in der ersten Meßlage war. Die beiden Gesichtshälften wurden dann ausgeglichen und die Trommelstellung abgelesen. Die Hochspannung wurde

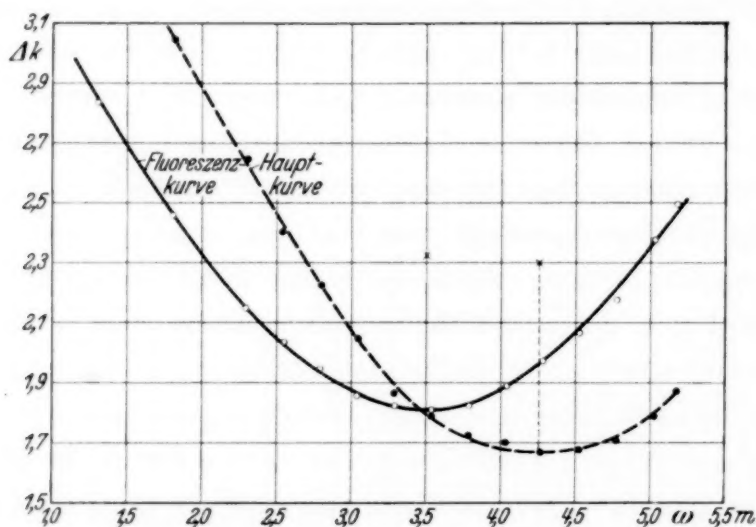


Fig. 6. Kurven der Phasenverschiebung  $\Delta k$  als Funktion der Entfernung  $\omega$  des Gestells von den Kerr-Zellen; --- für zerstreutes Licht (Hauptkurve), — für Fluoreszenzlicht (Fluoreszenzkurve).

ausgeschaltet und das Gestell in die nächste, um 25 cm entfernte Lage verschoben, wobei sich inzwischen das Nitrobenzol auf das erste Temperaturniveau abkühlte. Dieser Vorgang wurde längs der ganzen Bahn wiederholt, und zwar sowohl für zerstreutes Licht wie auch für die fluoreszierende Substanz im Troge  $T$ , die mit der zerstreuen Substanz (Papier oder Mattscheibe) vertauscht wird. Somit können zwei Kurven der Phasenverschiebung in Abhängigkeit von der Entfernung des fahrbaren Gestells von den Kerr-Zellen aufgezeichnet werden. Die eine, die vom zerstreuten

Licht herrührt, werden wir im folgenden „Hauptkurve“, die andere, von der Fluoreszenzstrahlung herrührende, „Fluoreszenzkurve“ nennen. Fig. 6 zeigt uns einen typischen Verlauf der „Hauptkurve“ und der Fluoreszenzkurve (für Fluorescein in Wasser). Die Abszissen sind die Entfernungen  $\omega$  der Kerr-Zellen von  $T$ , als Ordinaten sind die Differenzen der Kompensator-trommelstellungen bei Nullstellung und in den jeweiligen Gestellagen aufgetragen,  $\Delta k$ . Kurven von identischem Verlauf konnte man auch mittels Wollaston und Nicol sowie auch mit einem einfachen Babinet-Streifenkompensator erhalten, doch ist die Genauigkeit der Messungen der einzelnen Punkte der Kurven wesentlich kleiner als beim Babinet-Soleilschen Kompensator mit Szivessischer Platte. Aus Fig. 6 ist ersichtlich, daß die Fluoreszenzkurve eine deutliche Deformation (Einebnungseffekt) zeigt. Die doppelte Verschiebung in cm der beiden Minima gegeneinander, geteilt durch die Lichtgeschwindigkeit, gibt uns die Abklingzeit  $\tau$  der untersuchten Substanz an. Die theoretische Begründung dieser Auswertung der Abklingzeit wird in einer besonderen Arbeit gegeben.

*Meßfehler der Methode.* Wenn alle eben erwähnten Bedingungen und hauptsächlich Temperatur- und Spannungskonstanz bestens eingehalten werden, so sind die Messungen genau und gut reproduzierbar. Es erübrigt sich dann auch die von Gaviola benutzte Kontrolle vor und nach jeder Messung. Vielmals wiederholte Hauptkurven zeigten eine gute Wellenkonstanz der erzeugten Schwingungen. Der mittlere Fehler einer Einzelseinstellung des Kompensators ohne Kerr-Effekt betrug ungefähr 0,01 Umdrehungen, d. h. ungefähr 0,2°. Beim Einschalten der Hochfrequenz beträgt er ungefähr das Zwei- bis Vierfache, je nach den obwaltenden Umständen (Intensität des Fluoreszenzlichtes usw.). Da die Kurven innerhalb der Meßfehler gegen ihre Minima symmetrisch sind, ist die graphische Auffindung derselben leicht und genau. Ein Bild der guten Reproduzierbarkeit der einzelnen Kurven und der Auswertung von  $\tau$  aus ihren gegenseitigen Verschiebungen kann die Tabelle 1 geben.

Die Bezeichnungen  $N_{||}$  bzw.  $N_{+}$  sollen parallele oder gekreuzte Stellungen der Nicols  $N_2$  und  $N_3$  bedeuten.  $N 55^0$  heißt, daß  $N_2$  und  $N_3$  einen Winkel von  $55^0$  bilden. Jede Kurve, aus der die zur Auswertung von  $\tau$  notwendigen Minima bestimmt waren, war mit Hilfe von 14 oder 15 Meßpunkten aufgezeichnet, wobei jeder Meßpunkt öfters wiederholt wurde. Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß der mittlere Fehler der Einzelmessung für  $c = 0,175 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$  ungefähr  $0,06 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$  beträgt, also  $t_{\text{mitt}} = (5,04 \pm 0,03) \cdot 10^{-9} \text{ sec}$ ; für  $c = 0,66 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$  ist er ungefähr  $0,033 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$ , also  $\tau_{\text{mitt}} = (5,1 \pm 0,015) \cdot 10^{-9} \text{ sec}$ . Obgleich beide Mittelwerte etwas außer-

Tabelle 1.

Datum	Substanz	Konzentration $c$	Abstand d. Minima $X_m$	$\tau = \frac{2 \cdot X_m^{em}}{3 \cdot 10^{10} \text{ sec}}$	Bemerkungen
1934	Fluorescein in $H_2O$	$0,175 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$	0,74	$4,93 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$	$N_{  } \lambda = 18 \text{ m}$
13. Aug.			0,76	5,07	"
19. Okt.			0,76	5,07	Verbesserte Optik. Neue Kerr-Zellen, größere Elektroden und Apertur. $N_{  }$
23. Nov.		"	0,75	5,00	$N_+$
24. Nov.			0,77	5,13	$N_+$
28. Nov.			0,77	5,13	$N_+$
1935		$0,66 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$	0,77	5,13	$N_{  }$ Neue Senderöhre
7. Jan.			0,77	5,13	$N_{  }$ "
9. Jan.			0,76	5,07	$N_{  }$ "
11. Jan.			0,77	5,13	$N_+$ "
17. Jan.			0,76	5,07	$N_{55^0}$ "
25. Jan.			0,76	5,07	"

halb der Fehlergrenzen zu liegen scheinen, können wir sie doch als identisch betrachten, weil der erste Wert  $\tau = 4,93 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$ , der den Mittelwert für  $c = 0,175 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$  wesentlich erniedrigt, als Probewert betrachtet werden kann. Dies Resultat wäre auch theoretisch zu erwarten, da für diese beiden Konzentrationen dieselbe Ausbeute der Fluoreszenzstrahlung gefunden wurde<sup>1)</sup>.

Die so berechnete Genauigkeit ist jedoch die äußerste, die man mit der in dieser Arbeit beschriebenen Methode erreichen kann. In Wirklichkeit wird die mittlere Genauigkeit der Methode kleiner, hauptsächlich durch bedeutend schwächere Fluoreszenzlichtintensität bei größeren Konzentrationen (kleineren Ausbeuten) für Fluorescein, wie auch bei schwächer

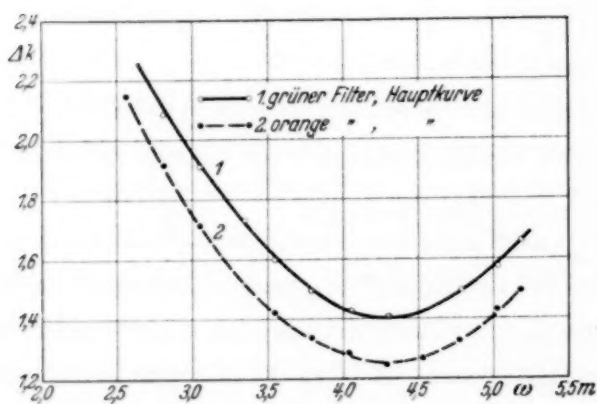


Fig. 7. Hauptkurven bei verschiedenen Farbfiltern.

immer innerhalb der Fehlergrenzen von ungefähr  $\pm 1,5 \text{ cm}$  geschehen, was durch öfteres Wiederholen der Kurven gefunden wurde. Dabei muß betont

leuchtenden Substanzen, oder aber, wenn für ihre Fluoreszenzfarbe das Auge nicht so empfindlich ist wie für die grüne Fluoresceinfluoreszenz. Wir müssen deshalb unsere Meßgenauigkeit anders schätzen:

1. Die Bestimmung des Minimums der Hauptkurve konnte bei mittlerer, durch passende Lichtfilter regulierter Intensität

<sup>1)</sup> S. I. Wawilow, ZS. f. Phys. **31**, 750, 1925.



werden, daß die Farbe des Lichtfilters, wie aus Fig. 7 zu ersehen ist, keinen Einfluß auf die Lage ihres Minimums hat, und nur wegen der Abhängigkeit des KerrEffektes von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes (Havelocksches Gesetz) liegen die Meßwerte der Kurvenpunkte höher (grünes Filter) oder niedriger (oranges Filter). Dasselbe ist auch der Fall für Messungen an verschiedenen, sich wenig voneinander unterscheidenden Netzspannungsniveaus (1 bis 2% Niveauänderungen hatten keinen Einfluß auf die Wellenlänge). Es durften selbstverständlich nur dabei während des Aufnehmens der Kurve die Spannungsschwankungen 0,5% nicht übersteigen.

2. Für die Fluoreszenzkurven mittlerer Intensität wurden ungefähr dieselben Fehlergrenzen bei Bestimmung der Minima wie für die Hauptkurve, d. h. ungefähr  $\pm 1,5$  cm, gefunden.

Somit können wir die mittlere Genauigkeit der Auswertung von  $\tau$  zu ungefähr  $\pm 0,2 \cdot 10^{-9}$  sec schätzen. Für sehr kleine Intensitäten oder andere Fluoreszenzfarben, wie Grün, muß dieser Wert auf ungefähr  $\pm 0,3 \cdot 10^{-9}$  sec erhöht werden. Durch Stabilisierung der Spannung und noch kleine optische Verbesserungen könnte leicht die mittlere Genauigkeit von  $\pm 0,1 \cdot 10^{-9}$  sec erreicht werden.

*Zusammenfassung.* Es wurde eine verbesserte Fluorometermethode ausgearbeitet, die mit höherer Genauigkeit als bisher die Abklingzeiten der Fluoreszenzstrahlung zu messen erlaubt.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski meinen besten Dank für die Anregung zu dieser Arbeit wie auch für die Mittel, die er mir zur Verfügung stellte, aussprechen.

Den Herrn Dozenten Dr. C. Pawłowski, A. Jabłoński und W. Kapuściński danke ich herzlichst für die zahlreichen Diskussionen, die mir zur Aufklärung vieler mit obiger Arbeit verbundenen Probleme sehr nützlich waren.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

## Über die Leuchtdauer und das Abklinggesetz der Fluoreszenzstrahlung.

Von W. Szymanowski in Warschau.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1935.)

Eine eingehende Analyse der verbesserten Fluorometermethode zeigt, daß die allgemeine Theorie des Fluorometers von Duschinsky in großer Annäherung experimentell bestätigt werden kann. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführte Analyse der experimentell gewonnenen Kurven gibt auch in großer Annäherung einen indirekten Beweis für die Gültigkeit des Exponentialabklinggesetzes für die Fluoreszenzstrahlung von Fluorescein in Wasser in kleinen Konzentrationen

In der vorstehenden Arbeit wurde eine verbesserte Fluorometermethode zur Messung der Abklingzeiten der Fluoreszenz- oder Resonanzstrahlung beschrieben. In Fig. 1 ist die schematische Anordnung der benutzten Appa-

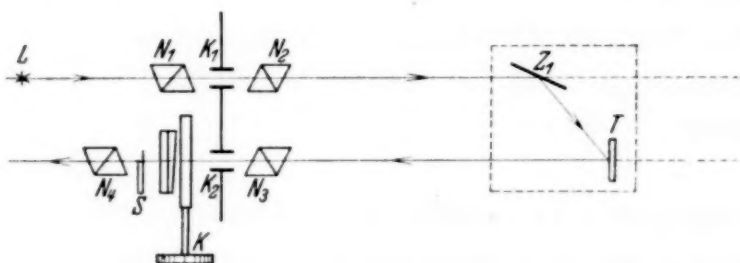


Fig. 1. Schema der verbesserten Fluorometeranordnung.  $L$  Lichtquelle;  $N_1, N_2, N_3, N_4$  Nicols,  $K_1, K_2$  Kerr-Zellen;  $K$  Babinet-Soleil-Kompensator;  $S$  Szivessi-Platte;  $Z$  Spiegel;  $T$  Trog.

ratur gezeigt, wobei  $N_1, N_2, N_3$  und  $N_4$  paarweise gekreuzte Nicols darstellen.  $K_1, K_2$  sind zwei einander gleiche Kerr-Zellen,  $Z$  ein Spiegel,  $T$  ein Trog mit der untersuchten Substanz, wobei  $Z$  und  $T$  auf einem fahrbaren Gestell angebracht sind.  $K'$  ist ein Babinet-Soleilscher Kompensator mit Szivessischer Platte  $S$  zur Messung der variablen, von der Lage des Gestells abhängigen Phasenverschiebung, und zwar sowohl für die in  $T$  befindliche fluoreszierende Lösung, als auch für einen zeitlosen Reemissionsprozeß, wie Zerstreuung durch eine an Stelle von  $T$  angebrachte Substanz (Papier, Mattscheibe usw.). Die Analyse dieser Meßmethode wird in ähnlicher Weise, wie es allgemein Duschinsky<sup>1)</sup> gezeigt hat, im folgenden durchgeführt.

Wir müssen auch hier drei von der Zeit  $t$  abhängige Funktionen betrachten. 1. die vom System  $N_1, K_1, N_2$  gegebene „Erregungsfunktion“  $S(t)$ , 2. die vom System  $N_3, K_2, N_4$  gelieferte „Empfangsfunktion“  $E(t)$ , 3. die

<sup>1)</sup> F. Duschinsky, ZS. f. Phys. **81**, 23, 1933.

nach Erregung mit  $S(t)$  von der fluoreszierenden Substanz reemittierte „Ausstrahlungsfunktion“  $A(t)$ .

Die von den Kerr-Zellen gelieferten Funktionen sind gerade, was auch experimentell bestätigt wurde. Wir können also die drei Funktionen in Form von Fourier-Reihen ohne Sinusglieder darstellen:

$$S(t) = S_0 + \sum_{m=1}^{\infty} S_m \cos m \Omega t, \quad (1)$$

wo  $\Omega$  = Kreisfrequenz. Die Verschiebung des Fahrgestells führt eine Phasenverschiebung, die einem variablen „schädlichen Weg“  $l$  von Duschinsky entspricht, ein. Für eine beliebige Lage des Gestells wird dann die Erregungsfunktion

$$S(t - t_l) = S_0 + \sum_{m=1}^{\infty} S_m \cos m \Omega (t - t_l), \quad (2)$$

wobei  $t_l$  die Zeit des schädlichen Lichtweges ist.

Für die Empfangsfunktion wird:

$$E(t) = E_0 + \sum_{m=1}^{\infty} E_m \cos m \Omega t. \quad (3)$$

Die durch die Funktion  $S(t - t_l)$  erregte Substanz gibt das Fluoreszenzlicht nach einer Funktion, die ganz allgemein die durch die Abklingzeit  $\tau$  hervorgerufene Phasenverschiebung  $\gamma_m$  und die geänderte Amplitude  $A_m$  nachweisen wird:

$$A(t - t_l) = A_0 + \sum_{m=1}^{\infty} A_m \cos [m \Omega (t - t_l) - \gamma_m]. \quad (4)$$

Die Lichtintensität nach Durchgang von  $N_3 K_2 N_4$  ist gleich dem zeitlichen Mittelwert des Produktes der Erregungs- bzw. Ausstrahlungs- und Empfangsintensitäten. Es muß also bekanntlich für den zeitlosen Emissionsprozeß

$$f = \frac{1}{T} \int_0^T S(t - t_l) \cdot E(t) dt = \overline{S(t - t_l) \cdot E(t)}$$

sein.

Unter Beobachtung der Orthogonalität der Funktion Sinus und Kosinus haben wir aus (2) und (3)

$$f(t_l) = S_0 E_0 + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{S_m E_m}{2} \cos m \Omega t_l. \quad (5)$$

In der oben angeführten Methode sind beide Kerr-Zellen identisch und arbeiten synchron, also  $S(t) = E(t)$ . Wir haben dann

$$f(t_l) = E_0^2 + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{E_m^2}{2} \cos m \Omega t_l \quad (5a)$$

Für die Intensität der Fluoreszenzstrahlung  $g(t_l)$  bekommen wir in derselben Weise aus (3) und (4)

$$g(t_l) = A_0 E_0 + \sum_1^{\infty} \frac{A_m E_m}{2} \cos(m \Omega t_l + \gamma_m). \quad (6)$$

Bis jetzt haben wir die Theorie von Duschinsky für den speziellen Fall von geraden Funktionen scharf verfolgt mit dem einzigen Unterschied, daß, wie schon betont, die Verschiebung des Gestells einem variablen „schädlichen Weg“ in seiner Theorie entspricht. Im folgenden hat aber Duschinsky  $f = g$  (gleiche Intensität der beiden Wollaston-Bilder) annehmen müssen, wobei er, um die durch die Abklingzeit  $\tau$  hervorgerufene Phasenverschiebung  $\gamma_m$  finden zu können, auf theoretischem Wege<sup>1)</sup> die Abhängigkeit der „Ausstrahlungsfunktion“  $A(t)$  von der Erregungsfunktion  $S(t)$  aufsuchte.

In unserem Falle sind diese theoretischen Ansätze zur Auffindung von  $\gamma_m$  nicht mehr nötig. Sowohl die Intensität  $f$  für den zeitlosen Prozeß wie auch die Intensität  $g$  für die Fluoreszenz- oder Resonanzstrahlung können direkt aus den mittels des Kompensators als Funktion der Entfernung  $w$  von den Kerr-Zellen, gemessenen Phasenverschiebungswerten  $\alpha$  abgeleitet werden. Die Methode ermöglicht uns nämlich, zwei Kurven experimentell aufzunehmen:

1. für die zeitlose Emission, die sogenannte „Hauptkurve“:

$$\alpha_h = f_1(w); \quad (7)$$

2. für die Fluoreszenz- oder Resonanzstrahlung:

$$\alpha_f = f_2(w). \quad (8)$$

Bekanntlich ist für gekreuzte Nicols, die einen Winkel von  $45^\circ$  mit den Kerr-Zellen bilden, die durchgelassene Lichtintensität

$$I = \sin^2 \frac{\alpha}{2}.$$

Also wird in unserem Falle mit Rücksicht auf (5) und (6)

$$f(t_l) = \sin^2 \frac{\alpha_h}{2} = E_0^2 + \sum_1^{\infty} \frac{E_m^2}{2} \cos m \Omega t_l \quad (9)$$

und

$$g(t_l) = \sin^2 \frac{\alpha_f}{2} = A_0 E_0 + \sum_1^{\infty} \frac{A_m E_m}{2} \cos(m \Omega t_l - \gamma_m), \quad (10)$$

<sup>1)</sup> F. Duschinsky, ZS. f. Phys. **81**, 7, 1933.



aus (9) und (10) ersehen wir, daß die entsprechenden Harmonischen beider Kurven  $f(t_l)$  und  $g(t_l)$  um  $\gamma_m$  gegeneinander verschoben sind. Da bei den Messungen praktisch in vorkommenden Fällen die ersten Harmonischen dieselbe Periode wie die Kurven selbst haben, genügt es meistens, die Verschiebung der Maxima bzw. Minima dieser Kurven zu kennen. Andererseits entsprechen die Maxima und Minima der Funktionen  $f(t_l)$  und  $g(t_l)$  den Maxima und Minima der Kurven  $\alpha_h = f_1(w)$  und  $\alpha_f = f_2(w)$ . Wir sehen also, daß  $\gamma$  einfach durch Auffinden der Verschiebung der Minima (oder Maxima) der Experimentalkurven  $\alpha_h$  und  $\alpha_f$  gegeneinander bestimmt werden kann.

Fig. 2 zeigt die zwei für eine Wellenlänge von 18 m experimentell gefundenen Kurven:  $\alpha_h$  die sogenannte „Hauptkurve“ (Spiegelkurve) und

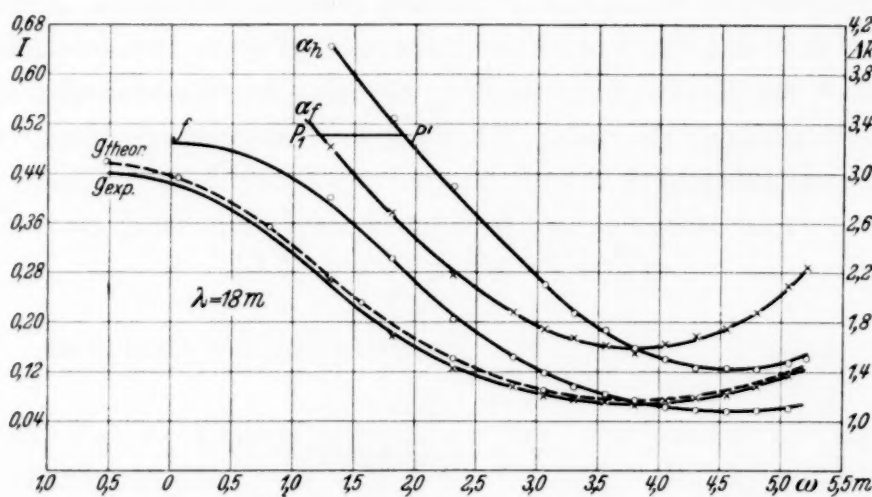


Fig. 2.  $\alpha_h$  Kurve der Phasenverschiebung  $\Delta k$  als Funktion der Entfernung  $w$  des Fahrgestells von den Kerr-Zellen für zerstreutes Licht bei  $\lambda = 18$  m.  $\alpha_f$  dasselbe für Fluoreszenzlicht.  $f$  und  $g_{\text{exp}}$  von  $\alpha_h$  bzw.  $\alpha_f$  abgeleitete Intensitätskurven.  $g_{\text{theor}}$  nach den Duschinsky-Ansätzen aus  $\alpha_h$  abgeleitete Intensitätskurve für Fluoreszenzstrahlung.

$\alpha_f$  die „Fluoreszenzkurve“. Als Ordinaten sind die Differenzen der Kompensatorlagen  $\Delta k$  für die Nullage des Kompensators und für die gegebene Lage des Fahrgestells aufgetragen. Die Abszissen sind die entsprechenden Entfernungen  $w$  des Fahrgestells von den Kerr-Zellen  $K_1$  und  $K_2$ . Die Kurven zeigen deutlich den sogenannten „Einebnungseffekt“, d. h. Einebnung der Berge und Auffüllung der Täler der Kurve  $\alpha_f$  gegenüber  $\alpha_h$ . Auch können wir hier leicht den Fehler der Gaviolaschen Methode, der durch Duschinsky theoretisch hervorgehoben war, überblicken.

Bekanntlich hat Gaviola eine ähnliche Kurve wie die Kurve  $\alpha_h = f_1(w)$  (Spiegelkurve) aufgenommen. Die fluoreszierende Substanz war dann in einer festen Entfernung = „schädlicher Weg“ =  $l$  von der Kerr-Zelle  $K_1$ , was einem bestimmten Punkte unserer Fluoreszenzkurve entsprechen

würde, z. B.  $P_1$ , aufgestellt. Der gleiche Wert des Polarisationswinkels (hier Phasenverschiebung)  $P'$  wurde auf der Spiegelkurve aufgefunden und die Verschiebung  $P_1 P'$  zur Auswertung von  $\tau$  benutzt. Wir sehen hier gleich, daß diese Auswertung nicht eindeutig werden kann wegen der Deformation der Fluoreszenzkurve der Spiegelkurve gegenüber und daß sie im höchsten Maße vom „schädlichen Weg“ abhängt. Diese Mehrdeutigkeit kommt bei der Auswertung von  $\gamma$  aus der Verschiebung  $x$  der beiden Minima (bzw. Maxima) gar nicht mehr in Betracht.

Mit Hilfe von Gleichung (9) und (10) wurden aus den Kurven  $\alpha_h$  und  $\alpha_f$  die Intensitätskurven  $f$  und  $g$  konstruiert (Fig. 2). Wir sehen dieselbe Minimaverschiebung  $\gamma$  wie zuvor.

Wir können aber hier auch die Richtigkeit der theoretischen Ansätze von Duschinsky<sup>1)</sup> nachprüfen. Um den Zusammenhang der „Erregungsfunktion“  $S(t)$  mit der Ausstrahlungsfunktion  $A(t)$  zu finden, mußte Duschinsky<sup>1)</sup> für die Resonanzstrahlung die Annahme des einfachen linearen Oszillators machen, der nach der linearen Differentialgleichung für erzwungene Schwingungen

$$\frac{d^2 y}{dt^2} + 2\delta \frac{dy}{dt} + \omega_0^2 y = F(t) \quad (11)$$

arbeitet, wobei

$\omega_0/2\pi$  = Eigenfrequenz des Oszillators,

$\delta = 1/2\tau$ ,

$\tau$  = Abklingzeit,

$\delta/\omega_0$  = Dämpfung.

Mit Hilfe dieser Differentialgleichung findet Duschinsky den Zusammenhang zwischen  $A(t)$  und  $S(t)$ , und zwar:

$$A_m = \frac{S_m}{\sqrt{1 + m^2 \Omega^2 \tau^2}}, \quad (12)$$

$$\operatorname{tg} \gamma_m = m \Omega \tau. \quad (13)$$

Wir können nun durch Fouriersche Analyse der experimentellen Kurve  $f$  ihre Fourier-Koeffizienten  $E_m^2/2 = U_m$  und  $E_0^2 = U_0$  auffinden und unter Beachtung, daß  $S(t) = E(t)$  ist, und aus Gleichung (12) die Koeffizienten  $A_m$  berechnen, aus denen die neuen Fourierschen Koeffizienten  $A_m E_m/2$  von Gleichung (10) gefunden werden. Mit Hilfe dieser Koeffizienten kann die durch die Duschinskysche Theorie vorausgesagte Kurve  $g_{\text{theor}}(t_l)$  konstruiert und mit der Experimentalkurve  $g_{\text{exp}}(t_l)$  in Fig. 2 verglichen werden.

<sup>1)</sup> F. Duschinsky, l. c.

Aus Fig. 2 kann ersehen werden, daß die theoretische Kurve von Duschinsky einen ähnlichen Verlauf wie die Experimentalkurve hat. Dies Resultat ist ziemlich überraschend, da doch Gleichung (11) nur für Resonanzstrahlung gelten kann und die Stokessche Verschiebung nicht in Betracht kommt.

Wir können nun daraus ersehen, daß die Differentialgleichung (11) auch für Fluoreszenzstrahlung in großer Annäherung gültig ist.

*Auswertung der Abklingzeit.* Nach der Theorie von Duschinsky müßte man  $\tau$  aus der Gleichung  $\operatorname{tg} \gamma = \Omega \tau$  bestimmen. Da wir trotz der oben angeführten angenäherten Gültigkeit der Duschinskyschen Annahmen wegen der nicht berücksichtigten Stokes'schen Verschiebung keine absolute Sicherheit darüber haben, müssen wir  $\tau$  aus  $\gamma$  anders zu berechnen versuchen.  $\gamma$  entspricht ja der Verschiebung der Schwerpunkte der beiden Kurven, die von Deformationen der Fluoreszenzstrahlungskurve vollkommen unabhängig ist. Deswegen können wir annehmen, daß die Zeit, die das Licht braucht, um den doppelten (wegen Hin- und Zurückganges) Verschiebungsweg  $X$  der Kurvenschwerpunkte zu durchlaufen, in großer Annäherung gleich der Abklingzeit wird. Es ist dann

$$\tau = \frac{2X}{c} \quad (14)$$

$c$  = Lichtgeschwindigkeit.

Aus Fig. 2 können wir daher für Fluoreszein in Wasser bei einer Konzentration von  $0,175 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ , da  $X = 74 \text{ cm}$  war,  $\tau = \frac{2 \cdot 74}{3 \cdot 10^{10}} = 4,93 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$  finden. Dieser Wert liegt ziemlich nahe dem von Gaviola gefundenen, was wahrscheinlich durch eine zufällig günstige Wahl des schädlichen Weges (kurzer schädlicher Weg) zu erklären ist.

Würde man jedoch  $\tau$  aus der Gleichung  $\operatorname{tg} \gamma = \Omega \tau$  bestimmen wollen, so kommen wir allerdings zu einem etwas höheren Wert; da

$$\gamma = \frac{180^\circ}{\lambda/4} X = 29^\circ 36'$$

für  $\lambda = 18 \text{ m}$ , ergibt sich  $\tau = 5,4 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$ .

Einen ähnlichen Wert würde man erhalten, auch wenn den Duschinskyschen Angaben gemäß mit Hilfe der zwei ersten Fourier-Koeffizienten  $\tau$  aus seiner „Hauptgleichung“ bei der Annahme eines „schädlichen Weges  $= 1,0 \text{ m}$ “ bestimmt würde.

Wir sehen aber daraus, daß kein größerer Fehler entstehen kann, wenn  $\tau$  aus der Gleichung (14) anstatt aus Gleichung (13) gefunden wird,

zumal diese mit der schon oben erwähnten Unsicherheit für Fluoreszenzstrahlung behaftet ist.

Wir haben aber noch ein anderes Mittel, um die Richtigkeit unserer Auswertung von  $\tau$ , zum mindesten qualitativ, nachzuprüfen. Wenn wir durch harmonische Analyse die Fourier-Koeffizienten für  $f(t_l)$  und  $g(t_l)$  aus Fig. 2 bestimmen, so können wir daraus leicht sowohl  $E_0 = S_0$  und  $E_m = S_m$  wie auch  $A_0$  und  $A_m$  finden. Daraus aber können wir  $S(t)$  und  $A(t)$  konstruieren, wobei, da die Grundperioden von  $S(t)$  und  $A(t)$  dieselben wie von  $f(t_l)$  und  $g(t_l)$  sind, die Kurven  $S(t)$  und  $A(t)$  um dasselbe  $\gamma$  gegen-

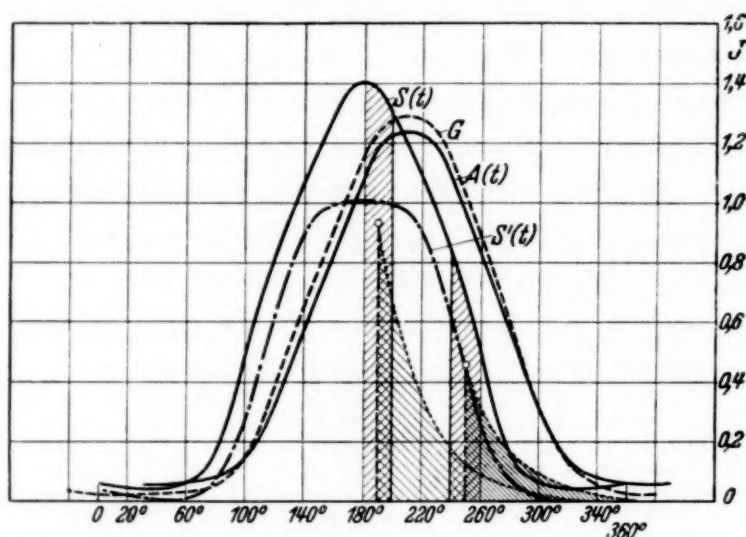


Fig. 3. Intensitätsverlauf innerhalb einer Hochfrequenzperiode bei  $\lambda = 18$  m.  $S(t)$  Sendefunktion (Erregung),  $A(t)$  Ausstrahlungsfunktion (Fluoreszenz),  $G$  von  $S(t)$  abgeleitete Ausstrahlungsfunktion,  $S'(t)$  Erregungsfunktion unter Annahme eines sinusförmigen Hochfrequenzspannungsverlaufs.

einander verschoben werden wie  $f(t_l)$  gegen  $g(t_l)$ . Fig. 3 zeigt die so konstruierten Kurven  $S(t)$  und  $A(t)$ . Die Kurve  $S'(t)$  ist vergleichsweise für einen sinusförmigen Spannungsverlauf der Hochfrequenz

$$V = V_0 \left( 1 + \cos 2\pi \frac{t}{T} \right)$$

und für  $p = \pi/8$ , also für

$$S'(t) = \sin^2 \left[ p \left( 1 + \cos 2\pi \frac{t}{T} \right)^2 \right], \quad T = \frac{\lambda}{c}$$

ingezeichnet.

Aus dem Vergleich der von den Meßwerten abgeleiteten Kurve  $S(t)$  und der Kurve  $S'(t)$  ist sofort zu ersehen, daß die durch die Senderöhre gelieferte Hochfrequenzspannung keineswegs sinusförmig verläuft, was ja auch kaum zu erwarten wäre.

Wir können nun versuchen, wie dies schon Gaviola für theoretische Kurven getan hat, die Kurven  $S(t)$  in  $A(t)$  überzuführen. Die Periode der



$S(t)$ -Kurve wurde in 18 Streifen geteilt und die exponentielle Abklingungskurve mit  $\tau = 4,93 \cdot 10^{-9}$  sec für jeden Streifen gezeichnet. Alle diese Kurven klingen dabei innerhalb einer Periode von  $S(t)$  aus. Kurve  $G$  (Fig. 3) ist das Resultat der graphischen Integration dieser Streifkurven. Wir sehen, daß Kurve  $G$  genau um dasselbe  $\gamma$  wie Kurve  $A(t)$  gegen  $S(t)$  verschoben und daß ihr Verlauf annähernd gleich dem von  $A(t)$  ist. Da die Kurven  $S(t)$  und  $A(t)$  und die Verschiebung  $\gamma$  von gemessenen Experimentalwerten herrühren, so sehen wir auch hier, daß das mit dem aus Gleichung (14) bestimmten  $\tau$  abgeleitete Exponentialgesetz in großer Annäherung die Abklingung der Fluoreszenzstrahlung darstellt, was ein indirekter Experimentalbeweis für die Richtigkeit dieses Gesetzes ist.

Wir wollen jetzt dieselben Erwägungen für eine ungefähr doppelt so große Frequenz durchführen, um zu sehen, wie sich dann der Kurven-

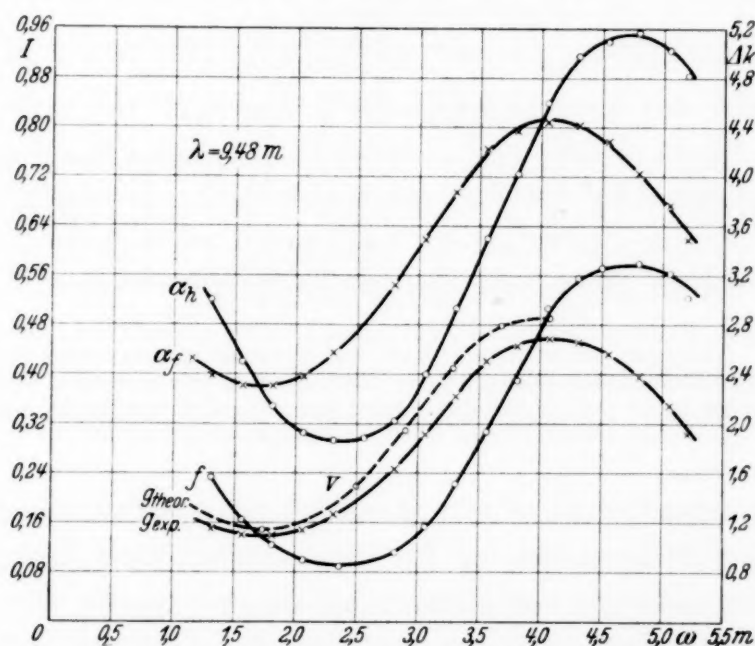


Fig. 4.  $\alpha_h$  Kurve der Phasenverschiebung  $\Delta k$  als Funktion der Entfernung  $\omega$  des Fahrgestells von den Kerr-Zellen für zerstreutes Licht bei  $\lambda = 9,48$  m.  $\alpha_f$  dasselbe für Fluoreszenzstrahlung.  $f$  und  $g_{\text{exp}}$  von  $\alpha_h$  bzw.  $\alpha_f$  abgeleitete Intensitätskurven.  $g_{\text{theor}}$  nach den Duschinskyschen Ansätzen aus  $\alpha_h$  abgeleitete Intensitätskurve für Fluoreszenzstrahlung.

verlauf gestaltet. Fig. 4 zeigt den Verlauf der Haupt- und Fluoreszenzkurve für eine Wellenlänge von  $\lambda = 9,48$  m. Es fällt sofort auf, daß hier auf der ganzen Meßbahnlänge ausgeprägte Maxima neben den Minima auftreten. Die Kurven sind auch hier gegen ihre Maxima und Minima symmetrisch. Aus diesen Kurven werden wie zuvor die Intensitätskurven  $f$  und  $g_{\text{exp}}$  abgeleitet. Sodann wird die Duschinskysche Kurve  $g_{\text{theor}}$  aus der Kurve  $f$  berechnet. Wir sehen, daß  $g_{\text{theor}}$  in ihrem Verlauf sich nicht mehr so gut wie für  $\lambda = 18$  an  $g_{\text{exp}}$  anschmiegt. Die Verschiebung sowohl der

Minima wie der Maxima beträgt hier 62 cm anstatt 74 cm, wie für  $\lambda = 18$  m, also es wird  $\tau = 4,13 \cdot 10^{-9}$  sec.

Fig. 5 zeigt das Resultat der weiteren Analyse, die genau wie zuvor durchgeführt wurde.  $S(t)$  und  $A(t)$  sind die experimentellen zeitlichen Intensitätskurven.  $S'(t)$  die zeitliche Intensitätskurve für einen sinusförmigen Hochfrequenz-Spannungsverlauf, die wieder stark von  $S(t)$  abweicht. Kurve  $G$  ist nach graphischer Integration der exponentiellen Streifenkurven gewonnen. Die Verschiebung der Kurve  $G$  der

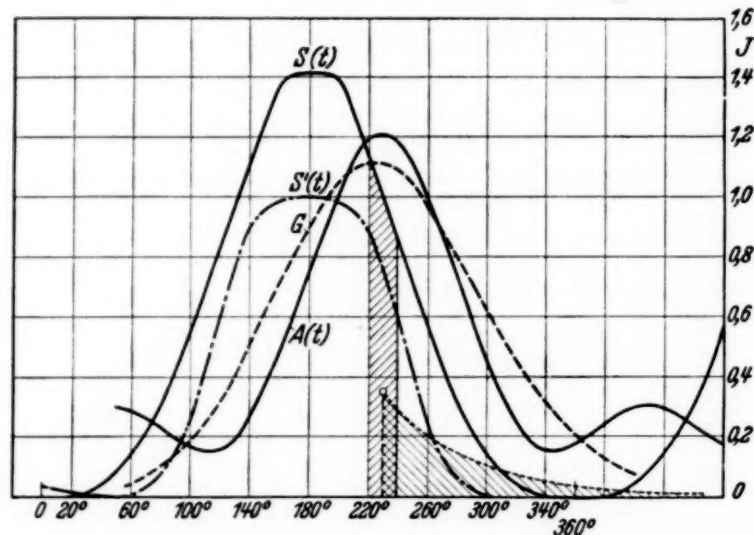


Fig. 5. Intensitätsverlauf innerhalb einer Hochfrequenzperiode bei  $\lambda = 9,48$  m.  $S(t)$  Sendefunktion (Erregung),  $A(t)$  Ausstrahlungsfunktion (Fluoreszenz),  $G$  von  $S(t)$  abgeleitete Ausstrahlungsfunktion.  $S'(t)$  Erregungsfunktion unter Annahme eines sinusförmigen Hochfrequenzspannungsverlaufs.

Kurve  $S(t)$  gegenüber ist nicht mehr gleich der experimentell gefundenen, sie ist im Gegenteil viel kleiner. Die Ursache aller dieser Unstimmigkeiten wie auch der scheinbar viel kleineren Abklingzeit als für  $\lambda = 18$  m kann leicht aus dem Verlauf der Experimentalkurve  $A(t)$  für  $\lambda = 4,98$  m ersehen werden. Neben dem Hauptmaximum zeigt diese Kurve zwei kleine Nebenmaxima, die dadurch verursacht zu sein scheinen, daß die Streifenkurven nicht mehr innerhalb der Periode von  $S(t)$  ausklingen. Hier ist die Unterbrechungsperiode schon viel zu hoch gegenüber der gemessenen Abklingzeit. Wir sehen also, daß alle Einwendungen von Gaviola und Duschinsky gegen die Wahl einer zu kurzen Wellenlänge der Schwingungen volle Kraft behalten. Wenn man z. B. die Abklingzeit von Uranglas, die bekanntlich wesentlich größer ist als die der von Fluorescein, untersucht, so wird die  $\alpha_f$ -Kurve so flach (Einebnungseffekt), daß keine ausgeprägten Minima oder Maxima mehr zu finden sind.

Wie die Analyse für 18 m gezeigt hat, sind diese Schwierigkeiten jedoch für Abklingzeiten von der Größenordnung  $5 \cdot 10^{-9}$  sec bei ungefähr 18 m

Wellenlänge noch nicht zu befürchten. Es wäre erwünscht gewesen, diese Analyse bei einer noch größeren Wellenlänge durchzuführen, um absolute Sicherheit darüber zu gewinnen. Technische Schwierigkeiten (begrenzte Länge der Meßbahn) haben das jedoch bis jetzt verhindert. Andererseits würde man durch die Verflachung der Kurve (Verwaschen der Minima) viel an Genauigkeit bei der Bestimmung der Minima verlieren, was wahrscheinlich das Feststellen kleiner Fehler, die durch die eventuelle Wahl einer zu kurzen Wellenlänge hervorgerufen werden könnten, erschweren würde. Zum Schluß soll bemerkt werden, daß für kürzere Abklingzeiten (z. B. bei Konzentrationsvergrößerungen) der Einebnungseffekt der Fluoreszenzkurven  $\alpha_f$  der Duschinskyschen Theorie gemäß immer kleiner wird, was sowohl für  $\lambda = 18 \text{ m}$  wie bei  $\lambda = 9,48 \text{ m}$  gezeigt werden kann.

### *Zusammenfassung.*

1. Eine eingehende Analyse der Experimentalkurven der Phasenverschiebungen als Funktion der Entfernung von den Kerr-Zellen für Fluoreszenz- und zerstreute Strahlung zeigte, daß in großer Annäherung die Duschinskysche allgemeine Theorie des Fluorometers richtig ist.

2. Die Gültigkeit des Exponential-Abklingungsgesetzes der Fluoreszenzstrahlung (Fluorescein in  $\text{H}_2\text{O}$ ) wird wenigstens in großer Annäherung experimentell bestätigt, wenn man für eine nicht allzu hohe Frequenz (Abklingung innerhalb einer Periode) als Abklingzeit die doppelte gegenseitige Verschiebung der Minima geteilt durch die Lichtgeschwindigkeit annimmt.

3. Somit kann die Abklingzeit in großer Annäherung aus der Gleichung  $\tau = 2 X/c$  berechnet werden, wobei  $X$  die experimentell gefundene Verschiebung der Haupt- gegen die Fluoreszenzkurve bedeutet. Die von Weisskopf<sup>1)</sup> erhobenen Einwände gegen die Bestimmung der Abklingzeiten  $\tau$  nach der Fluorometermethode haben hier keine Gültigkeit, da zur Erregung stets weißes Licht oder ein breites Band des Spektrums (Filter) benutzt worden ist.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Pieńkowski meinen aufrichtigen Dank für die Anregung zu dieser Arbeit aussprechen.

<sup>1)</sup> V. Weisskopf, Phys. ZS. d. Sowjetunion 4, 97, 1933.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

## Einfluß der Konzentration der Farbstoffe und der Zähigkeit des Lösungsmittels auf die Fluoreszenzabklingzeit.

Von W. Szymanowski in Warschau.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 20. April 1935.)

Es wurden Messungen der Abklingzeiten der Fluoreszenz von Farbstofflösungen von verschiedenen Konzentrationen in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt. Unter Zugrundelegung des theoretisch gegebenen Zusammenhanges der Leuchtdauern mit den Auslöschungsvorgängen wurde aus den Messungen geschlossen, daß die Erklärung der Auslöschungsvorgänge durch einfache Stöße zweiter Art nur in wenigen Fällen genügen kann. Auch durch die Einführung der Wawilowschen „Wirkungssphäre“ wird die Übereinstimmung der Theorie mit den Beobachtungen nicht in vollem Maße erreicht.

Die verbesserte Fluorometermethode<sup>1)</sup> erlaubt jetzt die Messung der Fluoreszenzabklingzeiten mit erhöhter Genauigkeit. Sie wurde in der vorliegenden Arbeit benutzt, teilweise um die von Gaviola gemessenen Werte nachzuprüfen, wie auch um neues Material bezüglich des

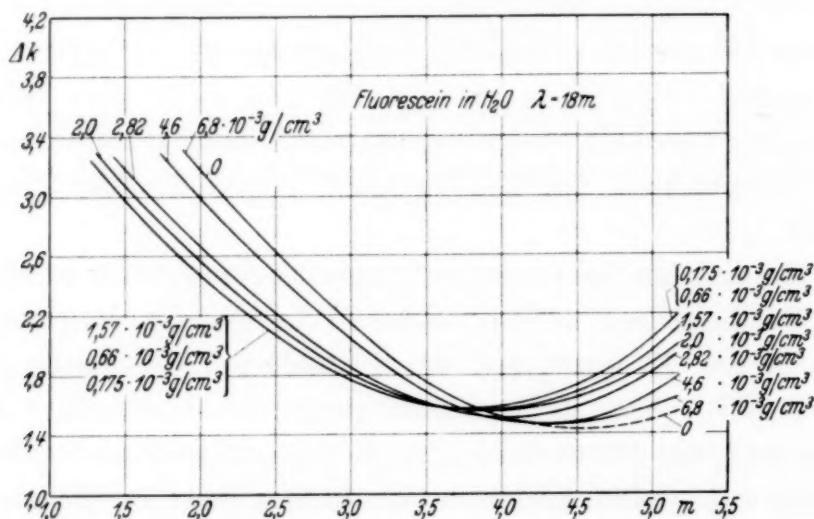


Fig. 1.

Konzentrationsinflusses der Farbstoffe, sowie auch der Zähigkeit des Mediums auf die Abklingzeit zu gewinnen. Die Meßanordnung war im allgemeinen gleich der in einer früheren Arbeit (l. c.) beschriebenen. Es soll hier nur betont werden, daß der elektrische Vektor des Erregungslichtstrahles, der vom zweiten Nicol  $N_2$  (siehe die Fig. 1 der zitierten Arbeit) ausging, horizontal war. Bei Messungen der Isobutyl-

<sup>1)</sup> W. Szymanowski, ZS. f. Phys. **95**, 440, 1935.



alkohol- und Glycerinlösungen waren  $N_2$  und  $N_3$  gekreuzt. Der Einfluß der Konzentration für Fluorescein in  $H_2O$  kann am besten in Fig. 1 für  $\lambda = 18 m$  verfolgt werden. Man sieht hier, daß mit wachsender Konzentration eine allmähliche Verschiebung der Kurvenminima näher zum Minimum der Hauptkurve erfolgt, dabei ist die Verkleinerung des Einbuchtungseffekts sehr merkbar, was im Einklang mit der Duschinsky-

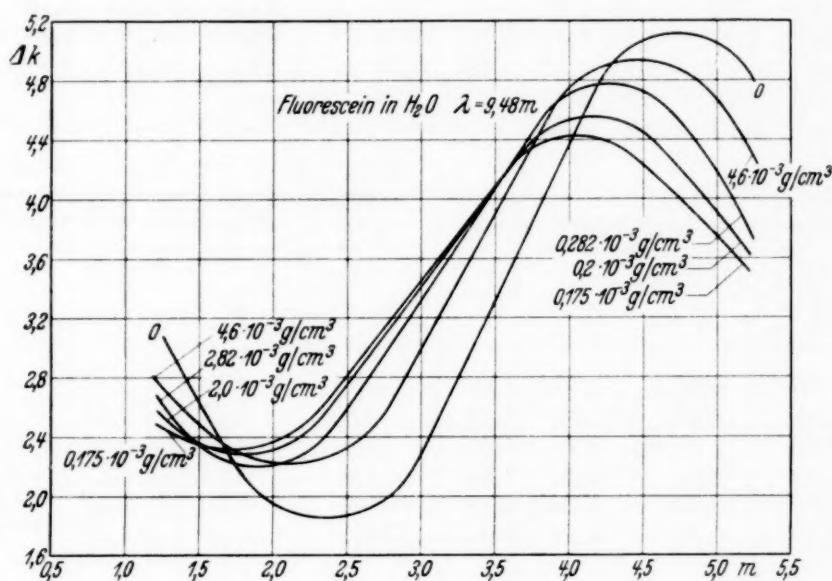


Fig. 2.

Fluorometertheorie<sup>1)</sup> steht. Noch deutlicher ist das bei der Wellenlänge  $\lambda = 9,48 m$ , wie aus Fig. 2 zu ersehen ist. Für Fluorescein in Äthylalkohol, in Isobutylalkohol und in Glycerin ist der Kurvenverlauf qualitativ ähnlich wie der für wässrige Lösungen in Fig. 1 dargestellte.

Tabelle 1 zeigt die Abhängigkeit der Abklingzeit  $\tau$  von der Konzentration von Fluorescein in Wasser, Äthylalkohol, Isobutylalkohol und Glycerin.  $L_0/L$  ist der reziproke Wert der von Wawilow<sup>2)</sup> für diese Konzentrationen gemessenen Ausbeuten,  $\tau_0$  die Abklingzeit bei maximaler Ausbeute. In allen Medien fällt die Abklingzeit mit wachsender Konzentration und mit abnehmender Ausbeute ab. Derselbe Effekt wurde von Gaviola<sup>3)</sup> für Fluorescein in Methylalkohollösungen verschiedener Konzentration gefunden.

Bekanntlich werden diese Auslöschungserscheinungen hauptsächlich durch die Wirkung von Stößen zweiter Art erklärt. Die anderen möglichen Ursachen, wie z. B. chemische Veränderungen, elektrolytische Dissoziationen

<sup>1)</sup> F. Duschinsky, ZS. f. Phys. **81**, 23, 1933. — <sup>2)</sup> S. I. Wawilow, ebenda **31**, 750, 1925. — <sup>3)</sup> E. Gaviola, ebenda **42**, 862, 1927.

Tabelle 1.

Fluorescein im Wasser						Fluorescein im Äthylalkohol					
$\lambda = 18 \text{ m}$					$\lambda = 9,18 \text{ m}$		$\lambda = 18 \text{ m}$				
$c \cdot 10^3 \text{ g/cm}^3$	$X_m$	$\tau \cdot 10^9 \text{ sec}$	$L/L_0$	$\tau_0/\tau$	$X_m$	$\tau \cdot 10^9 \text{ sec}$	$c \cdot 10^3 \text{ g/cm}^3$	$X_m$	$\tau \cdot 10^9 \text{ sec}$	$L_0/L$	$\tau_0/\tau$
0,175	0,76	5,07	1,00	1,00	0,68	4,26	2,1	0,76	5,07	1,00	1,00
0,66	0,76	5,07	1,04	1,00	—	—	7,0	0,58	3,87	1,47	1,31
1,57	0,69	4,6	1,45	1,1	—	—	11,0	0,32	2,13	2,23	2,38
2,00	0,58	3,87	1,76	1,31	0,56	3,73	16,6	0,18	1,2	4,76	4,22
2,82	0,49	3,26	2,57	1,55	0,46	3,06	23,0	0,12	0,67	9,1	7,6
4,6	0,26	1,73	5,56	2,93	0,26	1,73	—	—	—	—	—
6,8	0,11	0,73	13,9	6,95	—	—	—	—	—	—	—

Fluorescein im Isobutylalkohol					Fluorescein im Glycerin				
$\lambda = 17 \text{ m}$					$\lambda = 17 \text{ m}$				
$c \cdot 10^3 \text{ g/cm}^3$	$X_m$	$\tau \cdot 10^9 \text{ sec}$	$L_0/L$	$\tau_0/\tau$	$c \cdot 10^3 \text{ g/cm}^3$	$X_m$	$\tau \cdot 10^9 \text{ sec}$	$L_0/L$	$\tau_0/\tau$
0,37	0,76	5,07	1,02	1,00	0,115	0,77	5,13	1,02	1,00
4,47	0,58	3,87	1,19	1,34	0,36	0,77	5,13	1,00	1,00
6,0	0,50	3,33	1,73	1,52	4,6	0,55	3,67	1,51	1,4
7,4	0,39	2,6	2,22	1,95	6,9	0,48	3,2	1,93	1,6
9,0	0,32	2,13	3,23	2,38	9,0	0,40	2,67	2,5	1,92
10,9	0,28	1,87	4,87	2,71	12,4	0,18	1,2	3,85	4,27

und spezifische Resonanzwirkungen, werden im folgenden außer acht gelassen, da sie quantitativ schwer zu überblicken sind. Nach einer nicht veröffentlichten Theorie von Jabłoński<sup>1)</sup> und unabhängig davon von Wawiłow<sup>2)</sup> muß bei konstanter Temperatur folgende lineare Abhängigkeit des reziproken Wertes der Abklingzeit  $\tau$  von der Konzentration des Farbstoffs  $c$  und der Zähigkeit  $\eta$  bestehen:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + \text{Const} \frac{c}{\eta}, \quad (1)$$

wobei

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{L_0}{L} \quad (2)$$

ist.

Gleichung (1) bleibt auch bestehen, wenn man, wie Frank und Wawiłow später<sup>3)</sup> angegeben haben, anstatt der kinetischen Sphäre des angeregten

<sup>1)</sup> A. Jabłoński. Dissertation 1928. Universität in Warschau, nicht veröffentlicht. — <sup>2)</sup> S. I. Wawiłow. ZS. f. Phys. **53**, 665, 1929. — <sup>3)</sup> J. M. Frank u. G. J. Wawiłow. ZS. f. Phys. **69**, 100, 1933.

Moleküls eine sogenannte „Wirkungssphäre“  $\omega$  einführt. Es geht dann nur die Gleichung (2) in

$$\frac{\tau_0}{\tau} e^{\omega N c} = \frac{L_0}{L} \quad (3)$$

über, wobei  $N$  die Zahl der löschenden Moleküle in 1 g Substanz bedeutet. Bei den oben angeführten Gleichungen wurde angenommen, daß jeder Stoß zwischen den angeregten und den übrigen Molekülen der gelösten Substanz auslöschend wirkt.

Es wird nun im folgenden die Prüfung der Linearität der Gleichung (1) für Fluorescein in verschiedenen Medien durchgeführt. Fig. 3 zeigt die Abhängigkeit  $L_0/L = f(c)$  (Kurve  $W_1$ ) und  $\tau_0/\tau = f(c)$  (Kurve  $T_1$ ) für Fluorescein

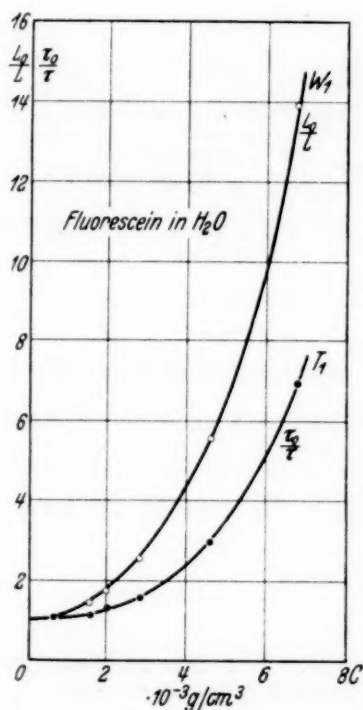


Fig. 3.

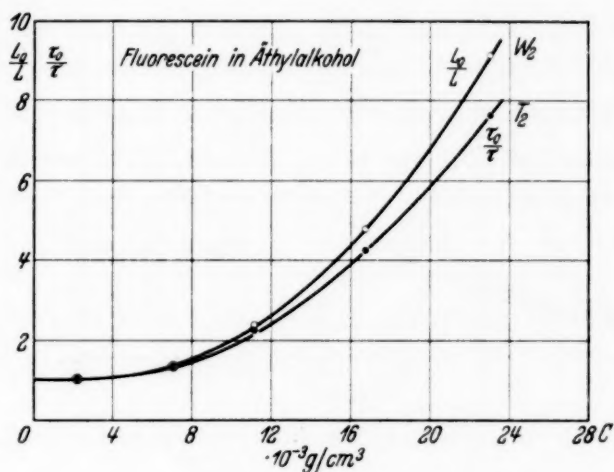


Fig. 4.

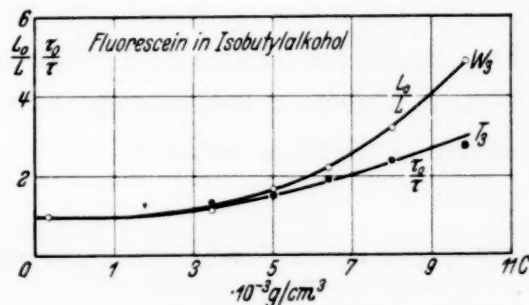


Fig. 5.

in Wasser. Wir sehen, daß beide Kurven keinen linearen Verlauf haben. Auch für Äthylalkohol-Fluoresceinlösungen (Fig. 4) haben beide Kurven einen Verlauf, der stark vom linearen abweicht. Besser in dieser Beziehung, wenigstens für kleinere Konzentrationen, sind die Kurven für Fluorescein in Isobutylalkohol (Fig. 5) und in Glycerinlösungen (Fig. 6).

Aus Gleichung (1) ersehen wir, daß die Gerade  $\tau_0/\tau = f(c, \eta)$  ihre Neigung gegen die Abszissenachse in Abhängigkeit von der Zähigkeit  $\eta$  des Mediums ändern muß. Fig. 7 zeigt die zusammengestellten  $\tau_0/\tau = f(c, \eta)$ -

Kurven. Daraus kann man ersehen, daß die Neigungswinkel der Kurven  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$  (für kleine Konzentrationen  $c$ ) für Äthyl-, Isobutylalkohol- und Glycerinlösungen sehr wenig voneinander verschieden sind, trotz des großen

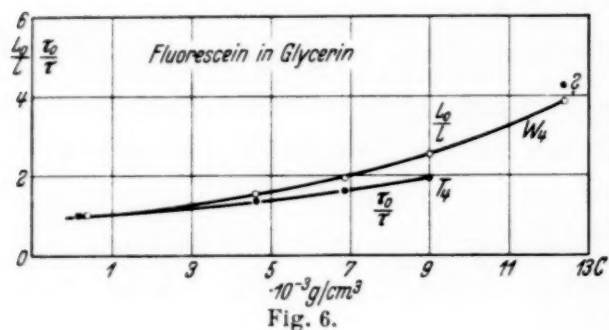


Fig. 6.

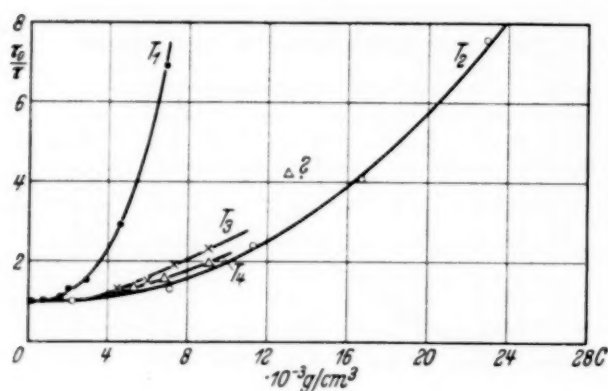


Fig. 7.

Unterschiedes in der Zähigkeit dieser Medien. Dagegen weicht die  $\tau_0/\tau = f(c, \eta)$ -Kurve für Wasserlösungen vollkommen in ihrem Verlauf von den drei anderen ab. Dabei muß noch bemerkt werden, daß die Werte der Glycerinlösungskurve  $T_4$  wahrscheinlich wegen des Einflusses der Polarisation auf

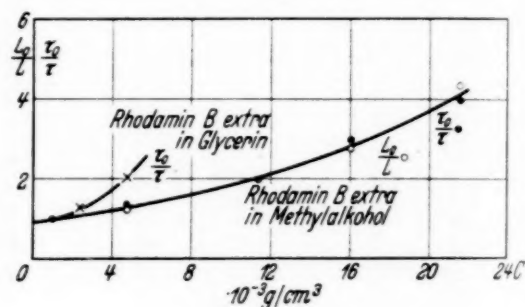


Fig. 8.

die Messungen der Abklingzeit etwas niedriger als die wirklichen Werte liegen. Diese Frage wird eingehender in einer besonderen Arbeit erörtert.

Für Rhodamin B extra in Methylalkohol- und Glycerinlösung sind die Meßwerte in Tabelle 2 zusammengestellt, wobei  $L_0/L$  die von Wawilow<sup>1)</sup> gemessenen Ausbeuten bedeutet.

Tabelle 2.

Rhodamin B extra in Methylalkohol					Rhodamin B extra in Glycerin			
$c \cdot 10^3 \text{ g/cm}^3$	$X_m$	$\tau$	$\tau_0/\tau$	$L_0/L$	$c \cdot 10^3 \text{ g/cm}^3$	$X$	$\tau$	$\tau_0/\tau$
1,00	0,36	2,4	1,00	1,00	0,04	0,71	4,73	1,0
4,7	0,27	1,8	1,33	1,24	0,19	0,71	4,73	1,0
11,4	0,18	1,2	2,0	2,0	1,9	0,69	4,6	1,03
16,0	0,12	0,8	3,0	2,78	2,42	0,54	3,6	1,31
21,5	0,09	0,6	4,0	4,35	4,85	0,35	2,33	2,03

Aus Fig. 8 ist zu ersehen, daß für die Rhodamin B extra in Methylalkohollösungen die Kurven  $\tau_0/\tau$  und  $L_0/L$  wenigstens für kleine Konzen-

<sup>1)</sup> S. I. Wawilow, l. c.



trationen des Farbstoffs nahezu linear sind und innerhalb der Fehlergrenzen koinzidieren. Die  $\tau_0/\tau = f(c)$ -Kurve für Glycerinlösungen weicht dagegen viel mehr von der Linearität ab.

Obwohl in der vorliegenden Arbeit nicht genug Material für wirklich quantitative Schlüsse vorhanden ist, kann man doch zusammenfassend sagen, daß die Erklärung der Auslöschungsvorgänge durch eine Theorie der einfachen Stöße zweiter Art nur in wenigen Fällen genügend sein kann. Die Einführung der „Wirkungssphäre“, die in einigen Fällen [siehe auch Auslöschung der Uraninfluoreszenz durch K J<sup>1</sup>)] gute Dienste leisten kann, erklärt doch nicht die Abweichungen von  $\tau_0/\tau = f(c)$  von der Linearität, sowie auch den Einfluß der Zähigkeit des Mediums. Durch die verbesserte Fluorometermethode kann aber jetzt systematisch Versuchsmaterial über das Verhalten der Abklingzeit für verschiedene Farbstoffe in verschiedenen Lösungen gesammelt werden, was im Zusammenhang mit der Ausbeute und der Messung des Polarisationsgrades als Hilfsquelle für eine verbesserte Theorie der Auslöschungsvorgänge dienen kann.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski meinen besten Dank für die Anregung zu dieser Arbeit aussprechen.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

---

<sup>1</sup>) W. Szymanowski, Bull. de l'Acad. Pol. (A) **34**, 1935.

## Einfluß der Rotation der Moleküle auf die Messungen der Abklingzeit der Fluoreszenzstrahlung.

Von W. Szymanowski in Warschau.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. April 1935.)

Es wurden die Voraussagen der Jabłońskichen Theorie der Abklingung der Fluoreszenz von Lösungen geprüft. Es wurde im Einklang mit der Theorie festgestellt: Ist die Fluoreszenzstrahlung polarisiert, so hängt die Abklingzeit von der Schwingungsrichtung der untersuchten Fluoreszenzstrahlungskomponente ab. Die Abklingzeit der zur Schwingungsrichtung der erregenden Strahlung parallel schwingenden Komponente ist kürzer als diejenige der senkrechten Fluoreszenzintensitätskomponente. Die Abklingzeiten hängen vom Depolarisationsgrade des Fluoreszenzlichtes ab (Fig. 3). Die Messungen wurden mit einer verbesserten Fluorometermethode an dünnflüssigen, zähen und festen Farbstofflösungen ausgeführt. Die Messungen an Fluorescein in Glycerin-Wasserlösungen scheinen dafür zu sprechen, daß nicht nur die Abklingzeiten, sondern auch die wahre Lebensdauer der Moleküle im erregten Zustand vom Lösungsmittel abhängt.

Die ersten Messungen<sup>1)</sup> der Abklingzeiten von Fluorescein im Wasser und in Glycerinlösung mit der verbesserten Fluorometermethode<sup>2)</sup> haben überraschende Resultate geliefert. Es zeigte sich nämlich, daß die Abklingzeit für Fluorescein in Wasser von der in Glycerinlösung verschieden ist, und zwar wurde  $\tau = (4,13 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$  sec für eine Glycerinlösung von der Konzentration  $c = 0,115 \cdot 10^{-3}$  g/cm<sup>3</sup>, während für eine wässrige Lösung von der Konzentration  $c = 0,175 \cdot 10^{-3}$  g/cm<sup>3</sup>  $\tau = (5,07 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$  sec gefunden wurde. Dies war um so erstaunlicher, als bei den genannten Konzentrationen gemäß den Messungen von Wawilow<sup>3)</sup> die Fluoreszenzausbeute für Fluorescein in beiden Medien die gleiche sein sollte. Im allgemeinen ist die Ausbeute in Wasser etwas kleiner<sup>4)</sup> als diejenige in Glycerin, also wäre auch  $\tau$  kleiner anstatt größer zu erwarten, im Gegensatz zum Meßergebnis. Die Apparatur war dieselbe wie sie in einer früheren Arbeit beschrieben ist, sie ist schematisch in Fig. 1 dargestellt, wobei  $N_1 N_2 N_3 N_4$  die paarweise gegeneinander gekreuzten Nicols und  $K_1 K_2$  die Kerr-Zellen bedeuten.  $K'$  ist der Soleilsche Kompensator mit Szivessischer Platte  $S$ . Bei der Messung der Abklingzeit wurden wie zuvor zwei Kurven aufgenommen (Phasendifferenz als Funktion der Entfernung

<sup>1)</sup> Eine vorläufige Mitteilung gemeinsam mit A. Jabłoński erschien in *Nature* **135**, 582, 1935. — <sup>2)</sup> W. Szymanowski, *ZS. f. Phys.* **95**, 440, 1935. — <sup>3)</sup> S. I. Wawilow, *ZS. f. Phys.* **31**, 750, 1925. — <sup>4)</sup> S. Szczeniowski, *C. R. Soc. pol. Phys.* **1**, 54, 1927.

des Troges  $T$  von  $K_1$  und  $K_2$ ). Die erste Kurve für einen zeitlosen Prozeß (Zerstreuung an Papier an Stelle von  $T$ ), die zweite für die Fluoreszenzstrahlung der im Trog  $T$  befindlichen untersuchten Substanz. Aus der Verschiebung der Minima beider Kurven werden die Abklingzeiten berechnet. Dabei muß bemerkt werden, daß die Messung in horizontaler Lage des elektrischen Vektors des aus  $N_2$  austretenden Lichtstrahles (parallel zur Einfallsebene  $N_2 Z T$ , wobei die Einfallswinkel ungefähr  $60^\circ$  betragen)

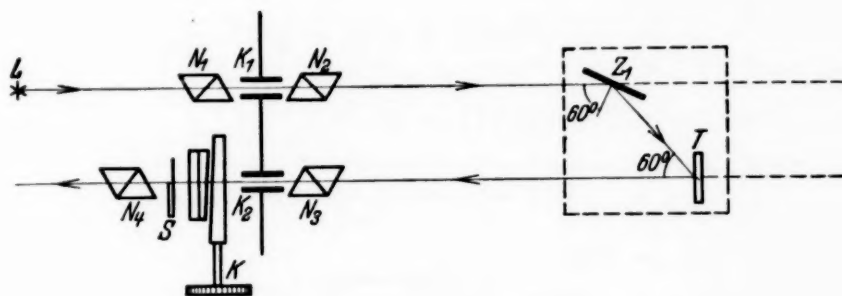


Fig. 1. Fluorometeranordnung.

ausgeführt wurde, da in dieser Weise größere Intensitäten der Fluoreszenzstrahlung zu erreichen waren. Die obengenannten, mehrfach wiederholten Resultate der großen Verschiedenheit der Abklingzeiten in Wasser und Glycerin wurden bei einer zu  $N_2$  parallelen Lage des Nicols  $N_3$  erreicht ( $N_{||}$ ). Wenn aber die Nicols  $N_2$  und  $N_3$  gekreuzt waren ( $N_+$ ), dann fand man zwar denselben Wert für die Abklingzeit von Fluorescein in wässriger Lösung wie zuvor, für die Glycerinlösung erhöhte sich aber der Wert der Leuchtdauer von  $(4,13 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$  sec auf  $(5,07 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$  sec.

Die diesen Effekt erklärende Theorie wurde von Jabłoński<sup>1)</sup> ausgearbeitet und wird in Kürze im folgenden dargestellt werden, wobei die Abklingungen der Intensitätskomponenten parallel und senkrecht zum elektrischen Vektor  $I_{||}$  bzw.  $I_+$  bezeichnet sind.

Wir haben die folgenden Gleichungen:

$$I_{||} = \frac{I_{0||}}{3} \left[ 1 + 2\varrho_0 + 2(1 - \varrho_0) e^{-\frac{3(\varrho - \varrho_0)}{\tau(1 - \varrho)(1 + 2\varrho_0)} t} \right] e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (1)$$

$$I_+ = \frac{I_{0||}}{3} \left[ 1 + 2\varrho_0 - (1 - \varrho_0) e^{-\frac{3(\varrho - \varrho_0)}{\tau(1 - \varrho)(1 + 2\varrho_0)} t} \right] e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (2)$$

wo  $\varrho$  = Depolarisationsgrad,  $\varrho_0$  = Depolarisationsgrad für nicht rotierende Moleküle.

Aus Gleichung (1) und (2) sehen wir, daß sowohl die Strahlungsintensität  $I_{||}$  wie auch  $I_+$  eine Summe bzw. Differenz zweier Exponentialfunk-

<sup>1)</sup> A. Jabłoński, ZS. f. Phys. **95**, 53, 1935.

tionen ist. Für eine Intensitätskomponente, die einen Winkel  $54,72^\circ$  mit  $I_{011}$  bildet, fallen die zweiten Exponentialglieder weg und wir haben für diese Intensität das normale Exponentialabklingungsgesetz. Diese Intensitätskomponente ist also „rotationsunempfindlich“.

Aus den Gleichungen (1) und (2) werden die mittleren Abklingzeiten für  $I_{11}$  und  $I_+$  abgeleitet und man erhält:

$$\tau_{11} = \tau_0 \frac{(1 + 2\rho_0)(1 + x) + 2(1 - \rho_0) \frac{1}{1+x}}{(1 + 2\rho_0)(1 + x) + 2(1 - \rho_0)}, \quad (3)$$

$$\tau_+ = \tau_0 \frac{(1 + 2\rho_0)(1 + x) - (1 - \rho_0) \frac{1}{1+x}}{(1 + 2\rho_0)(1 + x) - (1 - \rho_0)}, \quad (4)$$

wobei

$$x = \frac{3(\rho - \rho_0)}{(1 - \rho)(1 + 2\rho_0)}$$

für

$$\left. \begin{array}{l} \rho = \rho_0, \quad x = 0 \\ \rho = 1, \quad x = \infty \end{array} \right\} \tau_{11} = \tau_+ = \tau_0.$$

Aus Gleichung (3) und (4) ist zu ersehen, daß die Zeiten  $\tau_{11}$  (parallel zum elektrischen Vektor der erregenden Strahlung) und  $\tau_+$  (senkrecht zum elektrischen Vektor) für Medien, die polarisierte Fluoreszenzstrahlung  $\rho \neq 1$  zeigen, keineswegs gleich  $\tau_0$  der „wahren Abklingzeit“ sind, und zwar wird im allgemeinen  $\tau_{11}$  etwas mehr als  $\tau_+$  von  $\tau_0$  verschieden für verhältnismäßig kleine Zähigkeiten des Mediums sein.

Tabelle 1.

Fluorescein in Isobutylalkohol					Fluorescein in Glycerin				
$c \cdot 10^3 \text{ g/cm}^3$	$N_{11}$		$N_+$		$c \cdot 10^3 \text{ g/cm}^3$	$N_{11}$		$N_+$	
	$X_{11} \text{ m}$	$\tau_{11} \cdot 10^9 \text{ sec}$	$X_+ \text{ m}$	$\tau_+ \cdot 10^9 \text{ sec}$		$X_{11} \text{ m}$	$\tau \cdot 10^9 \text{ sec}$	$X_+ \text{ m}$	$\tau_+ \cdot 10^9 \text{ sec}$
0,037	0,68	4,53	0,76	5,07	0,115	0,62	4,13	0,77	5,13
0,47	0,54	3,6	0,58	3,87	0,36	0,62	4,13	0,77	5,13
6,0	0,50	3,33	0,50	3,33	4,6	0,46	3,07	0,55	3,67
7,4	0,36	2,4	0,39	2,6	6,9	0,36	2,4	0,48	3,2
9,0	0,34	2,26	0,32	2,13	9,0	0,26	1,73	0,40	2,67
					12,4	0,18	1,2	0,18	1,2

Wir können experimentell  $\rho$  entweder durch Konzentrationsänderungen oder aber durch Variation der Zähigkeit verändern. Tabelle 1 zeigt die Abhängigkeit von  $\tau_{11}$  (Nicols  $N_2 N_3$  parallel) und  $\tau_+$  (Nicols  $N_2 N_3$  gekreuzt) von der Konzentration  $c$  der Fluorescein in Isobutylalkohol- oder Glycerin-



lösungen. ( $X_+ m$  bedeutet den Abstand der Minima der Haupt- und der Fluoreszenzkurve). Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß man bei Isobutylalkohollösungen nur für die kleinste Konzentration  $c = 0,037 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$  einen Unterschied zwischen  $\tau_{||}$  und  $\tau_+$  finden kann, der außerhalb der Meßfehler  $\pm 0,2 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$  liegt. In Wirklichkeit wurde für diese Konzentration ein kleiner Polarisationsgrad experimentell nachgewiesen. Durch Erhöhung der Konzentration (Verkleinern des Polarisationsgrades) werden auch die Abweichungen kleiner und fallen in die Grenzen der Versuchsfehler der Methode ( $\pm 0,2$  bis  $0,3 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$ ). Für Fluorescein in Glycerinlösungen

sind die Verhältnisse schon anders, weil auch bei größeren Konzentrationen merkbare Abweichungen zwischen  $\tau_{||}$  und  $\tau_+$  zu finden sind und

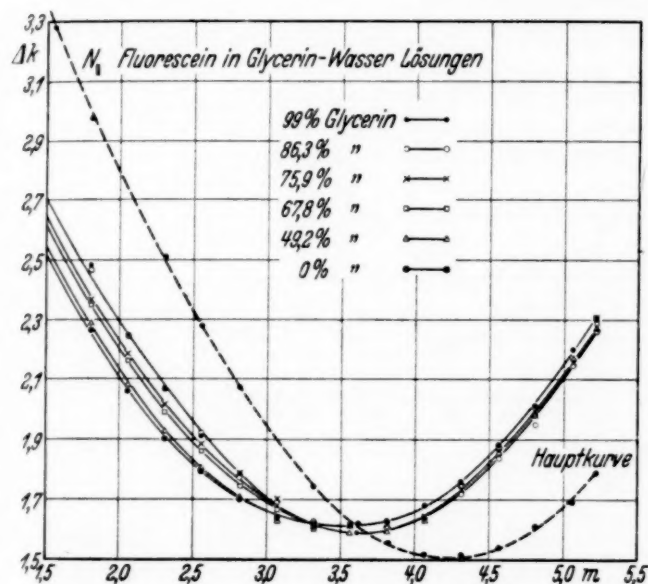
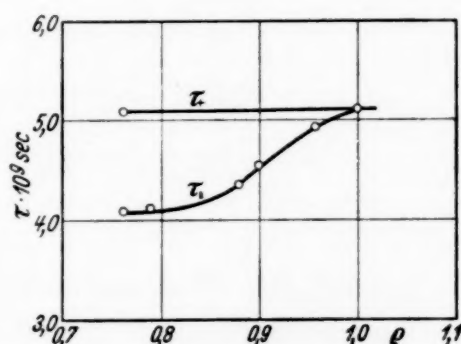


Fig. 2.

Fig. 3.  $\tau_{||}$  und  $\tau_+$  als Funktionen des Depolarisationsgrades  $\rho$ .

erst bei den höchsten Konzentrationen  $\tau_{||} = \tau_+$  wird. Das bei diesen Versuchen verwendete Glycerin war ein normales handelsübliches Produkt.

Für Messungen von  $\tau$  mit veränderlicher Zähigkeit wurde doppelt destilliertes Glycerin der Schering-Kahlbaum A.-G. verwendet. Dies Glycerin war auch nicht vollkommen wasserfrei (spez. Gew. 1,23) und die Fluoresceinlösung wies daher einen viel kleineren Polarisationsgrad (ungefähr 14%) als der aus den Messungen anderer Autoren<sup>1)</sup> zu erwartende auf. Seine Zähigkeit und auch sein Polarisationsgrad waren jedoch genügend, um die gesuchten Effekte nachweisen zu können. Fig. 2 zeigt den Verlauf der Fluoreszenzkurven (Phasendifferenz als Funktion der Entfernungen des Troges  $T$  von  $K_1$  und  $K_2$ ) in Abhängigkeit von den Glycerin-gewichtsprozenten) für parallele Nicolstellungen. Wir sehen, wie sich

<sup>1)</sup> S.I. Wawilow u. W.L. Lewschin, ZS. f. Phys. 16, 135, 1923; Mitra, Indian Journ. of Phys. 8, 171, 1933.

die Kurven mit wachsendem Wassergehalt allmählich nach links verschieben. Tabelle 2 gibt uns die aus diesen Verschiebungen errechneten Abklingzeiten, wobei zu bemerken ist, daß die gemessenen Depolarisationsgrade<sup>1)</sup> nur als Näherungswerte betrachtet werden dürfen, weil die Zimmertemperaturen, bei denen sie gemessen wurden, nicht vollkommen den Temperaturen entsprachen, bei denen die Abklingzeiten bestimmt waren. Fig. 3 zeigt die Abhängigkeit  $\tau_{||} = f(\varrho)$ . Fig. 4 gibt uns den

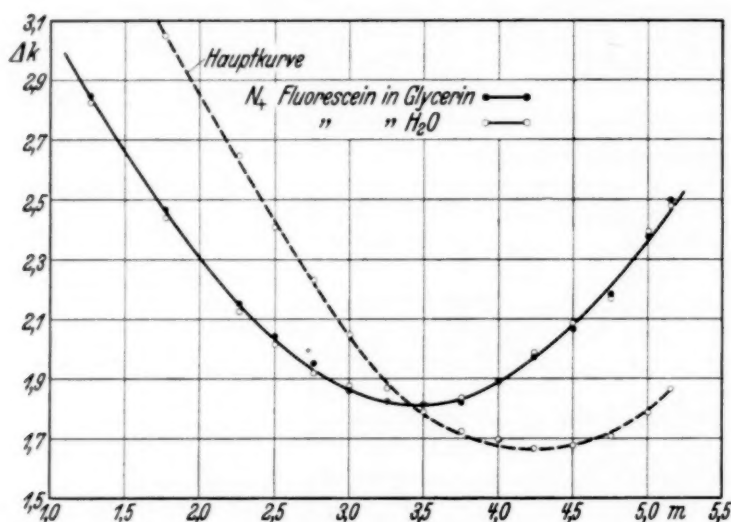


Fig. 4.

Verlauf der Fluoreszenzkurve für eine Glycerin- und eine wässrige Fluoresceinlösung in gekreuzter Nicolstellung. Hier sehen wir, daß man innerhalb der Meßfehler die Kurven als identisch betrachten kann, also beide Lösungen haben dieselbe Abklingzeit  $\tau_+ = (5,07 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$  sec.  $\tau_+ = f(\varrho)$  ist in Fig. 3 eingetragen.

Tabelle 2. Fluorescein in Glycerin-Wasserlösungen.

Fluorescein-Konzentration $c$	Gewichtsprozent Glycerin	$x_{  }$ m	$\tau_{  } \cdot 10^9$ sec	$\varrho$
$1 \cdot 10^{-5}$ g/cm <sup>3</sup>	99	0,61	4,07	0,76
$1 \cdot 10^{-5}$	86,3	0,61	4,07	0,79
$1 \cdot 10^{-5}$	75,9	0,65	4,33	0,88
$1 \cdot 10^{-5}$	67,8	0,68	4,53	0,90
$1 \cdot 10^{-5}$	49,2	0,74	4,93	0,96
$1 \cdot 10^{-5}$	0,0	0,76	5,07	1,00

Wären die wahren Leuchtdauern  $\tau_0$  vom Lösungsmittel unabhängig, so wären die kleinen Unterschiede (innerhalb der Meßfehler) zwischen den

<sup>1)</sup> Ich möchte an dieser Stelle Frl. A. Wrzesińska für die Messungen der Polarisationsgrade meinen besten Dank aussprechen.

Abklingzeiten für Fluorescein in Wasser und Glycerin bei gekreuzter Nicolstellung unerklärlich, da nach Gleichung (4)  $\tau_+$  auch von  $\tau_0$  verschieden sein soll. Wenn aber  $\tau_0$  für Glycerin doch etwas kleiner als  $\tau_0$  in Wasser wäre, so könnte man die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment für die gekreuzte Nicolstellung erklären. Andererseits wissen wir aus der Jabłońskischen Theorie, daß  $\tau_0$  für polarisiertes Fluoreszenzlicht dann gefunden werden kann, wenn die Nicols  $N_2 N_3$  einen Winkel von ungefähr  $55^\circ$  mit einander bilden. In unserem Falle ist aber, aus Intensitätsgründen, wie schon oben erwähnt, der elektrische Vektor des erregenden Lichtes horizontal gestellt gewesen (parallel zur Einfallsebene  $N_2 Z T$ ). Diese Stellung des elektrischen Vektors sowie auch die gesamte Versuchsanordnung,

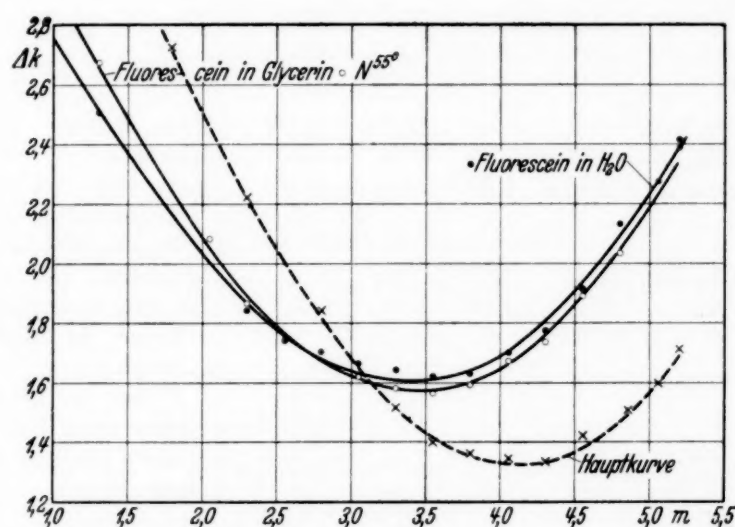


Fig. 5.

wie z. B. die Einfallswinkel gegen  $Z$  und gegen  $T$ , die ungefähr  $60^\circ$  betrugen, hatte aber zur Folge, daß die Symmetriebedingungen, auf denen die Gleichungen (3) und (4) aufgebaut sind, nicht vollkommen erfüllt waren und der Winkel von  $55^\circ$  nicht der absolut richtige „rotationsunempfindliche Winkel“ war, um  $\tau_0$  zu bestimmen. Trotzdem wurden, um die Verhältnisse wenigstens qualitativ überblicken zu können, weil die Apparatur aus äußeren Gründen nicht zweckmäßig umgebaut werden konnte, Messungen mit einem Winkel der Nicols  $N_2$  und  $N_3$  von ungefähr  $55^\circ$  durchgeführt. Fig. 5 zeigt die beiden Fluoreszenzkurven. Sie weisen eine deutliche Minima-verschiebung gegeneinander auf, aus der sich  $\tau_0 = (4,53 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$  sec für Glycerinlösung (für die wässrige Lösung blieb  $\tau = (5,07 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$  wie zuvor) berechnen läßt. Wenn wir diesen Wert für Fluorescein im nicht vollkommen wasserfreien Glycerin als naheliegend zu  $\tau_0$  annehmen würden, so wären die Forderungen der Jabłońskischen Theorie in großer Annäherung

erfüllt. Um quantitative Schlüsse ziehen zu können, müßte allerdings noch mehr experimentelles Material auch für die vertikale Lage des elektrischen Vektors gesammelt werden und es müßte die Apparatur, die nicht für diesen speziellen Effekt gedacht war, zweckmäßig umgebaut sein, was aus äußeren Gründen nicht möglich war.

Es sei hier auch bemerkt, daß sich für Rhodamin B extra ein ähnlicher Effekt nachweisen läßt, da man für eine Glycerinlösung von der Konzentration  $c = 0,04 \cdot 10^{-3}$  g/ccm, für  $N_{||} \tau_{||} = (3,87 \pm 0,3) \cdot 10^{-9}$  sec und für  $N_{+} \tau_{+} = (4,73 \pm 0,3) \cdot 10^{-9}$  sec findet.

Tabelle 3.

Substanz	Datum 1934	$N_{  }$		$N_{+}$		Bemerkungen
		$X_{  } m$	$\tau_{  } \cdot 10^9 \text{ sec}$	$X_{+}$	$\tau_{+} \cdot 10^{-9} \text{ sec}$	
Fluorescein in fester Zucker- lösung	19. Dez.	—	—	0,73	4,87	Ohne Filter.
	20. "	0,58	3,87	—	—	Dasselbe.
	21. "	0,64	4,27	—	—	Sehr dunkles Methylenblau- lösungsfilter in dem Er- regungslichtstrahl.
	21. Dez.	0,64	4,27	—	—	Dasselbe.
	22. "	0,62	4,13	—	—	Dunkles Methylenblaulösungs- filter in der Erregungs- strahlung. Gelbgrünes Filter in die Fluoreszenz- strahlung (Durchlässig von etwa 5000 Å ab.
	22. Dez.	0,62	4,13	—	—	Ohne Filter.
	23. "	—	—	0,74	4,93	Dasselbe.
	23. "	—	—	0,74	4,93	Dunkles Methylenblaulösungs- filter (Erregung). Gelb- grünes Filter (Fluoreszenz).
	23. Dez.	—	—	0,76	5,07	Dasselbe.
	23. "	—	—	0,76	5,07	Ohne Filter.
	24. "	0,61	4,07	—	—	Dasselbe.
	24. "	0,61	4,07	—	—	Dunkles Methylenblaulösungs- filter (Erregung). Gelb- grünes Filter (Fluoreszenz).
Rhodamin B extra in fester Zucker- lösung	19. Dez.	—	—	0,71	4,73	Ohne Filter.
	20. "	0,58	3,87	—	—	

Es wurden auch Versuche mit Fluorescein- und Rhodamin B extra Zuckerphosphoren<sup>1)</sup> durchgeführt, um zu sehen, ob der Effekt auch in fester Lösung bestehen würde. Schon die ersten Messungen zeigten, daß

<sup>1)</sup> Für die Vorbereitung der Zuckerphosphore bin ich Dr. Starkiewicz zu Dank verpflichtet.



ein Effekt merkwürdigerweise dieselbe Größenordnung wie bei den Glycerinlösungen hatte. Da man eine Fälschung der Resultate durch Streuung am festen Medium in paralleler Stellung der Nicols in Verdacht hatte, wurden die Messungen mit verschiedenen Filterkombinationen, die wenigstens zum größten Teil diese mögliche Fehlerquelle herunterdrückten, durchgeführt. Tabelle 3 zeigt das Ergebnis dieser Messungen. Wir sehen, daß die Mittelwerte für  $\tau_{||} = (4,12 \pm 0,3) \cdot 10^{-9}$  sec und  $\tau_{+} = (4,97 \pm 0,3) \cdot 10^{-9}$  sec nicht mehr in den Fehlergrenzen liegen können. Der Einfluß der Filter setzte die beobachtete Intensität ungefähr auf den zehnten Teil herunter. Wenn also der Effekt durch Streuung am festen Medium hervorgerufen wäre, wären ja doch größere Unterschiede in den Messungen zu bemerken gewesen, als die in Tabelle 3 angegebenen. Der Effekt in festen Lösungen kann, wenn von Streuungen abgesehen wird, folgendermaßen erklärt werden:

1. Es besteht die Möglichkeit, daß in den untersuchten Zuckerphosphoren doch halbflüssige Zentren bestehen können; dann wäre aber die Jabłoński-Theorie ohne weiteres anwendbar.

2. Auch bei vollkommen fester Lösung zeigt sich, wenn nur für die Moleküle eine, wenn auch sehr beschränkte Bewegungsmöglichkeit vorhanden ist, nach dem Verlauf der theoretischen Kurven der Abklingzeiten als Funktion des Depolarisationsgrades von Jabłoński<sup>1)</sup>, daß doch ein meßbarer Unterschied von  $\tau_{||}$  und  $\tau_{+}$  beobachtet werden könnte.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. Pieńkowski meinen besten Dank für die Anregung zu dieser Arbeit aussprechen.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

---

<sup>1)</sup> A. Jabłoński, l. c.

## Über das Verhalten des Brechungsindex der Röntgenstrahlen bei streifendem Austritt aus einem Prisma.

Von **G. Orbán** in Pécs (Ungarn).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. April 1935.)

Im ersten Teil dieser Arbeit wird die Theorie des Durchganges von Röntgenstrahlen durch ein absorbierendes Prisma entwickelt. Es wird gezeigt, daß eine Winkelabhängigkeit des Brechungsindex nur bei streifendem Eintritt zu erwarten ist und daß auch in diesem Falle der Brechungsindex für die hintere Fläche des Prismas konstant ist. Bei streifendem Austritt zeigt die Größe  $\delta = 1 - n$  für die hintere Fläche eine nur sehr geringfügige Zunahme. Im zweiten Teil werden die Messungen an einem Kalkspatprisma bei streifendem Austritt mitgeteilt. Der Brechungsindex wurde — in Übereinstimmung mit der Theorie — konstant gefunden. Es wurde bei Kalkspat für die Wellenlänge  $\text{CuK}\alpha_1$   $\delta = (8,73 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$  und für die Wellenlänge  $\text{CuK}\alpha_2$   $\delta = (8,78 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$  gemessen. — Die Annahme von F. Jentzsch und H. Steps, daß die von ihnen bei streifendem Austritt gefundene Winkelabhängigkeit an einem Glasprisma in Übereinstimmung mit der Theorie sei, ist unrichtig, da der Strahlenweg bei absorbierenden Körpern irreversibel und die verwendete Formel für den umgekehrten Strahlengang gültig ist.

Vor einiger Zeit habe ich theoretisch nachgewiesen<sup>1)</sup>, daß im Winkelbereiche der sogenannten Totalreflexion der Röntgenstrahlen der Brechungsindex  $n = 1 - \delta$  für Röntgenstrahlen beträchtliche Änderungen zeigt. Bei den damals ausgeführten Experimenten an einem Glasprisma konnte ich jedoch die Brechung der Röntgenstrahlen im Reflexionsbereiche nicht realisieren und es gelang nur — in Übereinstimmung mit der Theorie —, die Gültigkeit des Snelliusschen Brechungsgesetzes für größere Glanzwinkel als  $\varepsilon_0 = \sqrt{2\delta}$ -Grenzwinkel zu bestätigen.

Kurz nach meiner Veröffentlichung erschien eine vorläufige Mitteilung von Jentzsch und Steps<sup>2)</sup> in den Naturwissenschaften, in der mitgeteilt wurde, daß es ihnen gelungen sei, die von mir vorhergesagte Winkelabhängigkeit des Brechungsindex der Röntgenstrahlen experimentell nachzuweisen und daß die Resultate in quantitativer Übereinstimmung mit der von mir für Röntgenstrahlen modifizierten Kettlerschen Gleichung seien.

Aus der unlängst mitgeteilten ausführlichen Arbeit<sup>3)</sup> ist zu ersehen, daß Jentzsch und Steps die experimentelle Prüfung der theoretisch zu erwartenden Winkelabhängigkeit nicht wie ich bei streifendem Eintritt,

<sup>1)</sup> G. Orbán, ZS. f. Phys. **85**, 741, 1933. — <sup>2)</sup> F. Jentzsch u. H. Steps, Naturwissensch. **21**, 883, 1933. — <sup>3)</sup> F. Jentzsch u. H. Steps, ZS. f. Phys. **91**, 151, 1934.

sondern bei streifendem Austritt durchgeführt haben, d. h. sie haben die Brechung aus Glas (optisch dünneres Medium) in Luft austretender Röntgenstrahlen untersucht. Beim Vergleich mit der Theorie haben sie dann stillschweigend angenommen, daß der Strahlenweg aus dem optisch dünneren Medium in das optisch dichtere umkehrbar sei, mit anderen Worten, sie haben vorausgesetzt, daß wenn  $i$  der Einfallswinkel und  $r$  der Brechungswinkel ist, falls die Röntgenstrahlen aus Glas in Luft treten, bei dem Einfallswinkel  $r$ ,  $\vartheta$  falls die Röntgenstrahlen aus Luft in das Prisma dringen, der Brechungswinkel der vorherige Einfallswinkel  $i$  sei. *Doch ist dieses einfache Reversibilitätsgesetz der geometrischen Optik für absorbierbare Strahlen ungültig* und wir wollen hier unter anderem zeigen, daß im Falle des streifenden Austritts im Gegensatz zu dem experimentellen Befunde von Jentsch und Steps die Theorie der inhomogenen Wellen eine geringfügige — experimentell kaum nachweisbare — Zunahme der brechenden Kraft mit wachsendem Einfallswinkel vorschreibt.

### 1. Teil. Die Theorie des Durchganges von Röntgenstrahlen durch ein absorbierendes Prisma.

Die Theorie des Durchganges des Lichtes durch ein absorbierendes Prisma wurde zuerst von Voigt<sup>1)</sup>, dann von Drude<sup>2)</sup> und Lorentz<sup>3)</sup> entwickelt. Doch wurde die Theorie, um die komplizierten Verhältnisse zu vereinfachen, von Voigt für senkrechten Einfall, von Drude und Lorentz für sehr kleine Prismenwinkel spezialisiert. Da man aber bei der Untersuchung der Brechung der Röntgenstrahlen Prismen mit größerem brechenden Winkel (vorteilhaft mit  $90^\circ$ ) verwendet und, um beträchtliche Abweichungen zu erhalten, beinahe streifenden Eintritt [ein Kunstgriff, mit dessen Hilfe es Siegbahn, Larsson und Waller<sup>4)</sup> zuerst gelang, die Brechung der Röntgenstrahlen nachzuweisen] oder Austritt<sup>5)</sup> wählt, so sind die Formeln von Voigt, Drude und Lorentz ins Röntgengebiet nicht zu übersetzen und man muß die spezielle Theorie hierfür von Anfang an entwickeln.

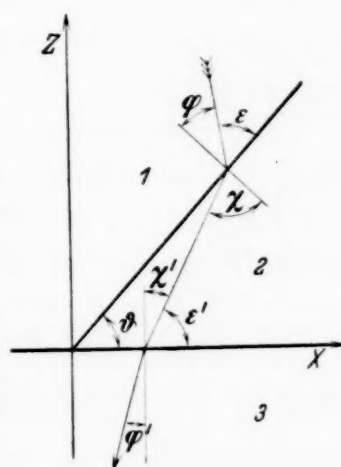


Fig. 1.

<sup>1)</sup> W. Voigt, Wied. Ann. **24**, 144, 1885. — <sup>2)</sup> P. Drude, ebenda **42**, 666, 1891. — <sup>3)</sup> H. A. Lorentz, ebenda **46**, 244, 1892. — <sup>4)</sup> A. Larsson, M. Siegbahn, I. Waller, Naturwissensch. **52**, 1212, 1924. — <sup>5)</sup> H. E. Stauss, Phys. Rev. **36**, 1101, 1930.

Es sei nun die brechende Kante des Prismas parallel mit der  $Y$ -Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems und die hintere Ebene des Prismas falle in die  $XY$ -Ebene dieses Koordinatensystems. Der Brechungswinkel des Prismas sei  $\vartheta$ . Es falle nun eine ebene Welle auf die Vorderfläche des Prismas unter dem Einfallswinkel  $\varphi$ , und die Einfallsebene sei die  $XZ$ -Ebene. Ist die einfallende Welle homogen, d. h. fallen die Ebenen gleicher Phase und gleicher Amplitude zusammen, so wird diese Welle nach dem Durchgang aus dem Medium 1 in das absorbierende Medium 2 des Prismas inhomogen und bleibt nach dem Austritt aus dem Prisma in das dritte Medium auch dann inhomogen, wenn dies Medium die Wellen gar nicht absorbiert. Für die Komponente nach einer beliebigen Koordinatenachse des in der Welle schwingenden Vektors kann man im Medium mit Index  $m$  setzen:

$$\mathfrak{A}_m e^{i\omega \left( t - \frac{\mathfrak{a}_m x + \mathfrak{c}_m z}{v_m} \right)} \quad m = 1, 2, 3, \quad (1)$$

wo  $\mathfrak{A}_m$  eine von  $x, y, z$  und  $t$  unabhängige, eventuell komplexe Konstante ist,  $v_m$  die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Ebenen gleicher Phase bedeutet und  $\omega = 2\pi/T$  ( $T$  ist die Periode der Welle) ist, während  $\mathfrak{a}_m$  und  $\mathfrak{c}_m$  durch

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{a}_m &= \alpha_m - i\kappa_m \alpha'_m, \\ \mathfrak{c}_m &= \gamma_m - i\kappa_m \gamma'_m, \end{aligned} \right\} m = 1, 2, 3 \quad (2)$$

als komplexe Größen definiert sind. In (2) bedeuten  $\alpha_m, \gamma_m$  die Richtungskosinuse der Normale der Ebene gleicher Phase,  $\alpha'_m$  und  $\gamma'_m$  die Richtungskosinuse der Normale der Ebene gleicher Amplitude,  $\kappa$  ist der Wellenabsorptionskoeffizient.

Zur Bestimmung der Richtung des aus dem Prisma austretenden Strahles dienen die Grenzbedingungen an der Vorderfläche und Hinterfläche des Prismas und die Wellengleichung. Nach der Wellengleichung gilt für jede Komponente, so auch z. B. für die  $X$ -Komponente des Lichtvektors:

$$\frac{n_m^2}{c^2} \frac{\partial^2 X_m}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 X_m}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 X_m}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 X_m}{\partial z^2} \quad m = 1, 2, 3. \quad (3)$$

Hier ist  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und  $n_m$  der komplexe Brechungsindex, der mit dem für homogene Wellen (senkrechter Einfall) gültigen, auf das Vakuum bezogenen Brechungsindex  $n_{m0}$  und Absorptionsindex  $\kappa_{m0}$ <sup>1)</sup> durch die Beziehung

$$n_m = n_{m0} (1 - i\kappa_{m0}) \quad (4)$$

verbunden ist.

<sup>1)</sup> Das in meiner vorigen Veröffentlichung (l. c.) benutzte  $\kappa$ , das ich jetzt mit  $\tilde{\kappa}$  bezeichnen möchte, hat entsprechend der aus dem Handbuchartikel von W. König übernommenen Bezeichnung eine andere Bedeutung als das im vorliegenden Aufsatz, und zwar ist  $\kappa = \tilde{\kappa}/\cos \vartheta$ ; wiederum versteht Ketteler unter  $\kappa$  eine Größe, die nach den hier verwendeten Bezeichnungen  $n_0 \kappa$  ist.



Setzt man (1) in (3) ein und bezeichnet mit  $\zeta_m$  den Winkel, den die Ebene gleicher Phase mit der Ebene gleicher Amplitude einschließt, so folgt

$$\left. \begin{aligned} \frac{n_m^2}{c^2} &= \frac{1}{v_m^2} (1 - \kappa_m^2 - i 2 \kappa_m \cos \zeta_m), \\ \cos \zeta_m &= \alpha_m \alpha'_m + \gamma_m \gamma'_m, \end{aligned} \right\} m = 1, 2, 3. \quad (5)$$

Durch Trennung der reellen und imaginären Größen in (5) entstehen die Gleichungen, die Ketteler „Hauptgleichungen absorbierender Körper“ nennt:

$$\left. \begin{aligned} n_{m_0}^2 (1 - \kappa_{m_0}^2) &= n_m^2 (1 - \kappa_m^2), \\ n_{m_0}^2 \kappa_{m_0} &= n_m^2 \kappa_m \cos \zeta_m, \end{aligned} \right\} m = 1, 2, 3. \quad (6)$$

Es sei nun das erste und dritte Medium das Vakuum und die einfallende Welle sei homogen. Dann ist  $n_1 = n_3 = 1$  und  $v_1 = c$ . Obwohl dann  $\alpha_1$  und  $c_1$  reell sind, sind  $\alpha_3$  und  $c_3$  im allgemeinen keineswegs reell, da  $\kappa_3 \neq 0$  ist, und Gleichung (5) wird für  $n_3 = 1$  dadurch befriedigt, daß  $\cos \zeta_3 = 0$  ist. Aus einem absorbierenden Prisma in ein nicht absorbierendes Medium austretende Wellen sind nämlich ganz speziell inhomogen, indem für solche  $\zeta = \pi/2$  sein muß. Für die Wellengeschwindigkeit  $v_3$  inhomogener Wellen dieser Art hat man nach (5)

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{v_3^2} (1 - \kappa_3^2). \quad (7)$$

Aus dieser Gleichung sieht man, daß immer  $v_3 < c$  ist.

Bezeichnet man den Brechungsindex des Prismas für die Grenzfläche (12) mit  $n$  und für die Grenzfläche (23) mit  $n'$ , so ist (siehe Fig. 1)

$$\frac{\sin \varphi}{\sin \chi} = \frac{c}{v_2} = n, \quad \frac{\sin \varphi'}{\sin \chi'} = \frac{v_3}{v_2} = n'. \quad (8)$$

Da nun  $v_3 < c$  ist, so ist immer  $n' < n$ . Im Falle von Röntgenstrahlen kann man setzen  $n = 1 - \delta$ ,  $n' = 1 - \delta'$ . Es ist also  $\delta' > \delta$ . Die Meßresultate von Jentzsch und Steps, die  $\delta' < \delta$  gefunden haben, widersprechen also schon in der Richtung der Änderung der Theorie der inhomogenen Wellen.

Um die quantitativen Zusammenhänge zu erhalten, greifen wir noch zu den Grenzbedingungen, aus deren Existenz für die Vorderfläche des Prismas ( $z/x = \tan \vartheta$ ) folgt:

$$\frac{\alpha_1 x + \gamma_1 x \tan \vartheta}{c} = \frac{\alpha_2 x + c_2 x \tan \vartheta}{v_2}$$

und da  $\alpha_1 \cos \vartheta + \gamma_1 \sin \vartheta = \sin \varphi$  ist, so erhält man

$$\frac{\sin \varphi}{c} = \frac{\alpha_2 \cos \vartheta + c_2 \sin \vartheta}{v_2}. \quad (9)$$

Für die Hinterfläche ( $z = 0$ ) gilt dagegen

$$\frac{a_2}{v_2} = \frac{a_3}{v_3}. \quad (10)$$

Bezeichnet man den Einfallswinkel und den Brechungswinkel an der zweiten Grenzfläche mit  $\chi'$  bzw. mit  $\varphi'$ , so folgt aus (10) durch Trennung der reellen und imaginären Größen, entsprechend (8):

$$\frac{\sin \chi'}{v_2} = \frac{\sin \varphi'}{v_3}$$

und

$$\frac{\kappa_2 \sin \vartheta}{v_2} = \frac{\kappa_3 \cos \varphi'}{v_3}. \quad (11)$$

Aus (7) und (11) erhält man

$$1 - \frac{v_3^2}{c^2} = \frac{v_3^2}{v_2^2} \frac{\sin^2 \vartheta}{\cos^2 \varphi'} \kappa_2^2. \quad (12)$$

In dieser Gleichung läßt sich  $\kappa_2$  nach der zweiten Kettlerschen Hauptgleichung ausdrücken durch

$$\kappa_2 = \frac{n_{20}^2 \kappa_{20}}{\cos \zeta_2} \frac{v_2^2}{c^2}.$$

Da  $\zeta_2 = \chi$  ist, so kann man (12) auf die folgende Form bringen:

$$\frac{v_2^2}{v_3^2} - \frac{v_2^2}{c^2} = \frac{v_2^4 n_{20}^4 \kappa_{20}^2}{c^4} \frac{\sin^2 \vartheta}{\cos^2 \chi \cos^2 \varphi'}. \quad (13)$$

Im Falle der Röntgenstrahlen sind die Unterschiede der Brechungsindizes  $n$  und  $n'$  gegen 1 sehr klein, so daß man nach (8) schreiben kann:

$$\frac{v_2}{v_3} = \frac{1}{n'} = 1 + \delta', \quad \frac{v_2}{c} = \frac{1}{n} = 1 + \delta, \quad (14)$$

ferner ist  $\kappa_{20} = \kappa_0$ ,  $n_{20} = 1 - \delta_0$ , und aus (13) entsteht

$$\delta' - \delta = \frac{1}{2} [1 + 4(\delta - \delta_0)] \frac{\sin^2 \vartheta}{\cos^2 \chi \cos^2 \varphi'} \kappa_0^2.$$

Vernachlässigt man in dieser Gleichung die kleinen Größen dritter Ordnung, so hat man:

$$\delta' - \delta = \frac{1}{2} \frac{\sin^2 \vartheta}{\cos^2 \chi \cos^2 \varphi'} \kappa_0^2. \quad (15)$$

In dieser Gleichung sind sowohl  $\delta'$  wie  $\delta$  als winkelabhängig zu betrachten. Was die Abhängigkeit des  $\delta$  vom Glanzwinkel  $\varepsilon$  an der Vorder-

fläche betrifft, ( $\varepsilon = \frac{\pi}{2} - \varphi$ ), so gelten für diese meine früheren Betrachtungen<sup>1)</sup>:

$$\left. \begin{aligned} \delta &= \frac{\delta_0}{2} [q^2 + 1 - \sqrt{(q^2 - 1)^2 + k^2}], \\ q &= \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon}{\sqrt{2} \delta_0}, \quad k = \frac{\varkappa_0}{\delta_0}. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Eine beträchtlichere Abweichung des  $\delta$  von  $\delta_0$  tritt nur bei  $\varepsilon \leq \varepsilon_0$  und bei  $\varepsilon$ -Werten auf, die nicht viel größer als  $\varepsilon_0$  sind, also bei streifendem Eintritt.

Schreibt man in (15) statt  $\varkappa_0^2$  den Ausdruck  $k^2 \delta_0^2$  und beachtet, daß  $k$  für Röntgenstrahlen Werte annimmt, die zwischen 0,005 und 0,15 liegen, so merkt man, daß für den Zweck, eine möglichst große relative Änderung  $(\delta' - \delta)/\delta_0$  zu erhalten,  $\chi$  oder  $\varphi'$  oder beide nahe  $\pi/2$  sein müssen.

Wir wollen diese drei Fälle:  $\chi \sim \pi/2$  (streifender Eintritt),  $\varphi' \sim \pi/2$  (streifender Austritt) und den Fall des mit streifendem Eintritt verbundenen streifenden Austritts der Reihe nach behandeln.

**1. Streifender Eintritt.** Dann ist  $\sin^2 \varphi = 1 - \varepsilon^2$  und  $\cos^2 \chi = \varepsilon^2 - 2\delta$ , Gleichung (15) läßt sich in diesem Falle schreiben:

$$\delta' - \delta = \frac{\delta_0 k^2}{4} \frac{\sin^2 \vartheta}{\cos^2 \varphi'} \frac{1}{q^2 - \frac{\delta}{\delta_0}}. \quad (17)$$

Nach Fig. 1 ist  $\vartheta = \chi - \chi'$ , wo  $\chi = \pi/2 - \sqrt{\varepsilon^2 - 2\delta}$ , und da der streifende Austritt zunächst ausgeschlossen wird:  $\text{tg } \varphi' \ll 1/\varepsilon_0$ , daher

$$\frac{\sin \vartheta}{\cos \varphi'} = 1 - \frac{\varepsilon^2 - 2\delta}{2} - \text{tg } \varphi' \sqrt{\varepsilon^2 - 2\delta} - \delta' \text{tg}^2 \varphi' \quad (18)$$

$\delta/\delta_0$  aus Gleichung (16) substituierend und Gleichung (18) in (17) einsetzend, erhält man

$$\frac{\delta'}{\delta_0} = 1 - \frac{k^2 \delta_0}{2} \left[ 1 + \frac{2 \text{tg } \varphi'}{\sqrt{2} \delta_0} \frac{1}{\sqrt{q^2 - \frac{\delta}{\delta_0}}} + \frac{\text{tg}^2 \varphi'}{q^2 - \frac{\delta}{\delta_0}} \right]. \quad (19)$$

Es ist nun das Minimum der Funktion  $q^2 - \delta/\delta_0$  gemäß Gleichung (16)  $k^2/4$ , das an der Stelle  $q = 0$  angenommen wird. Folglich ist der größte Wert, den das zweite Glied auf der rechten Seite von Gleichung (19) annehmen kann:

$$\frac{k^2 \delta_0}{2} + k \sqrt{2} \delta_0 \text{tg } \varphi' + 2 \delta_0 \text{tg}^2 \varphi'.$$

<sup>1)</sup> G. Orbán, l. c. Gleichung (8) und (9), S. 743.

Solange also unseren Voraussetzungen entsprechend etwa  $\operatorname{tg} \varphi' < 1/10 \varepsilon_0$  bleibt, ist praktisch  $\delta' = \delta_0$ . Man hat also das interessante Resultat, daß die an der Vorderfläche des Prismas bei streifendem Eintritt erreichte Winkelabhängigkeit des Brechungsindex auf die zweite brechende Fläche des Prismas nicht übertragen wird, sondern es bleibt dort  $\delta' = \delta_0$ .

2. *Streifender Austritt.* In diesem Falle ist — da der streifende Eintritt zunächst ausgeschlossen wird —  $\delta = \delta_0$ . Mißt man den Einfallswinkel auch an der hinteren Fläche gegen die Oberfläche:  $\varepsilon' = \frac{\pi}{2} - \chi'$ , so hat man  $\cos^2 \varphi' = \varepsilon'^2 + 2\delta'$ . Aus (15) entsteht dann

$$\delta' - \delta_0 = \frac{k^2 \delta_0^2}{2} \frac{\sin^2 \vartheta}{\cos^2 \chi} \frac{1}{\varepsilon'^2 + 2\delta'}. \quad (20)$$

Verwendet man weiter die Substitution

$$\frac{\varepsilon'}{\sqrt{2\delta_0}} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} = q', \quad (21)$$

so nimmt die Lösung von (20) die folgende Form an:

$$\delta' = \frac{\delta_0}{2} \left[ 1 - q'^2 + \sqrt{(1 + q'^2)^2 + k^2 \frac{\sin^2 \vartheta}{\cos^2 \chi}} \right]. \quad (22)$$

Es mag nebenbei erwähnt werden, daß man eine ähnliche Gleichung wie (22) bekommt, wenn man in der Kettelerschen Gleichung<sup>1)</sup> für die Winkelabhängigkeit des Brechungsindex die folgenden Substitutionen macht:  $n_t = 1 + \delta'$ ,  $n_0 = 1 + \delta_0$ ,  $\sin i = \sqrt{1 - \varepsilon'^2}$ . Der Unterschied ist nur, daß in der so entstandenen Gleichung an Stelle von  $k^2 \frac{\sin^2 \vartheta}{\cos^2 \chi}$  bloß  $k^2$  auftritt.

Da  $k \frac{\sin \vartheta}{\cos \chi}$  jetzt (kein streifender Eintritt) wegen

$$\frac{\sin \vartheta}{\cos \chi} = 1 - \frac{\varepsilon'^2}{2} \pm \varepsilon' \operatorname{tg} \chi$$

eine kleine Zahl ist, so geht (22) in die folgende Formel über:

$$\delta' = \delta_0 \left[ 1 + \frac{k^2}{4} \frac{\sin^2 \vartheta}{\cos^2 \chi} \frac{1}{1 + q'^2} \right]. \quad (23)$$

Diese letzte Gleichung zeigt, daß  $\delta'$  eine monoton abnehmende Funktion von  $q'$  ist. Die größte Änderung in  $\delta'$  erhält man, wenn  $q' = 0$  ist; dann hat man

$$\delta'_{\max} = \delta_0 \left( 1 + \frac{k^2}{4} \frac{\sin^2 \vartheta}{\cos^2 \chi} \right).$$

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel) XX, S. 207, 208, oder Müller-Pouillet, Lehrb. d. Phys. XI, 2. Aufl., S. 1593 (Artikel R. Minowski).



Haben wir, wie z. B. bei den Versuchen von Jentzsch und Steps, die Werte  $k = 0,02$ ,  $\vartheta = \pi/2$ ,  $\chi \sim 0$ ,  $\delta = \delta_0$ , so ist  $\delta'_{\max} = 1,0001 \delta_0$ , und diese geringfügige Änderung in  $\delta_0$  ist experimentell nicht nachweisbar.

Die strenge theoretische Betrachtung zeigt also, daß im Falle des streifenden Austrittes der Röntgenstrahlen aus einem Prisma keine merkliche Änderung des Brechungsindex zu erwarten ist.

3. Streifender Eintritt, verbunden mit streifendem Austritt. In diesem Falle sind  $\cos^2 \varphi' = \varepsilon'^2 + 2\delta'$ ,  $\cos^2 \chi = \varepsilon^2 - 2\delta$ ,  $\vartheta = \pi - (\varepsilon' + \sqrt{\varepsilon^2 - 2\delta})$ . Führt man weiter die Abkürzung  $\delta/\delta_0 = p$  ein und benutzt wieder die Bezeichnungen  $q = \frac{\varepsilon}{\sqrt{2\delta_0}}$ ,  $q' = \frac{\varepsilon'}{\sqrt{2\delta_0}}$ , so erscheint (17) in der Form

$$\left(\frac{\delta'}{\delta_0} - p\right) \left(\frac{\delta'}{\delta_0} + q'^2\right) = \frac{k^2}{4} \frac{[q' + \sqrt{q'^2 - p}]^2}{q'^2 - p},$$

deren Lösung ist:

$$\delta' = \frac{\delta_0}{2} \left[ p - q'^2 + \sqrt{(p + q'^2)^2 + k^2 \left[ \frac{q'}{\sqrt{q'^2 - p}} + 1 \right]^2} \right], \quad (24)$$

wo man noch setzen kann:

$$\left[ \frac{q'}{\sqrt{q'^2 - p}} + 1 \right]^2 = \frac{\vartheta'^2}{2\delta_0} \frac{1}{q'^2 - p}.$$

Es ist hier entweder  $\vartheta' = \vartheta$ , wenn  $\vartheta < \pi/2$ , oder  $\vartheta' = |\pi - \vartheta|$ , wenn  $\vartheta > \pi/2$ .

Eine eingehendere Diskussion der Gleichung (24) sei mit der Bemerkung erübrigt, daß in diesem Falle die Abweichung des brechenden Winkels von  $180^\circ$  so gering sein muß, daß die brechende Kante des Prismas in der nötigen Güte nicht anzufertigen ist.

## 2. Teil. Experimentelle Prüfung der Theorie bei streifendem Austritt der Röntgenstrahlen aus einem absorbierenden Prisma.

In meinen früheren Brechungsversuchen<sup>1)</sup> habe ich zur Prüfung der Theorie ein Glasprisma benutzt. Doch kann dies Material zur Prüfung der Aussagen der Theorie der inhomogenen Wellen bei den diesmal eingestellten sehr kleinen Glanzwinkeln kaum als geeignet angesehen werden. Denn abgesehen von der chemischen Verunreinigung der Oberfläche, die beim Polieren entsteht, ist jedes Glas in größerem oder geringerem Maße hygroskopisch und trägt an seiner Oberfläche eine dünne alkalische Flüssigkeitsschicht. Die Dicke dieser Schichten ist in röntgenoptischer Hinsicht sehr bedeutend. So haben Sissingh und Groosmuller<sup>2)</sup> bei alten Gläsern

<sup>1)</sup> G. Orbán, l. c. — <sup>2)</sup> R. Sissingh u. J. Th. Groosmuller, Phys. ZS. 27, 518, 1926.

eine Oberflächenschicht von der Dicke von  $10^{-5}$  mm gefunden. Da bei den beim streifenden Eintritt und Austritt benutzten sehr kleinen Glanzwinkeln ( $1'$  im Glas und womöglich noch weniger) wegen der Absorption nur eine sehr dünne, z. B. für die Wellenlänge  $1,5 \text{ \AA}$  bei  $1'$  etwa  $7 \cdot 10^{-5}$  mm dicke Glasschicht in der Erzeugung der Brechung teilnimmt, so ist es ohne weiteres klar, daß die erwähnte Oberflächenschicht den Verlauf der regulären Brechung in störender Weise beeinflusst. Deswegen habe ich diesmal ein schönes

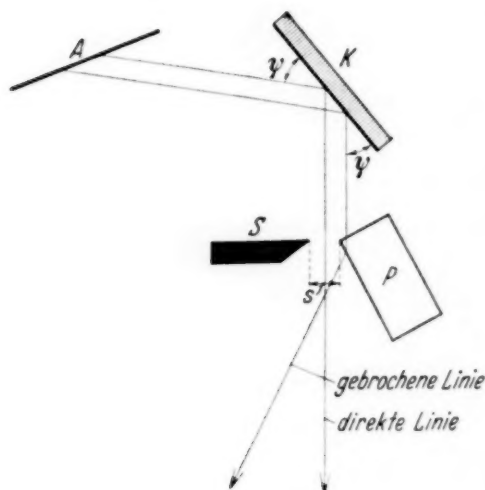


Fig. 2.

Kalkspatkristallstück verwendet, dessen zwei Spaltflächen ohne jede Nachbehandlung die zwei brechenden Flächen des Prismas bildeten. Die Güte der Oberfläche, an der der streifende Austritt stattfand, war eine derartige, daß noch bei  $25'$  Glanzwinkel in Luft eine reguläre Reflexion beobachtet wurde, obwohl der Grenzwinkel der verwendeten  $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlen  $14,5'$  betrug.

Die experimentelle Anordnung war dieselbe, die ich schon früher verwendet habe. Nur wurde das Prisma in die spiegelbildliche Lage gebracht,

so daß das Schema der Fig. 2 entstand. Spiegelung und Brechung werden nicht gleichzeitig erzeugt, sondern der Kristall  $K$  muß in eine neue Lage gedreht werden, damit Reflexion auftrete und die Nullage bestimmt werden könne (vgl. Fig. 4 in meiner zitierten Arbeit). Die anzubringenden Korrekturen sind zum Teil andere wie dort. Es läßt sich berechnen, daß die Nullage auf der photographischen Platte bei den Reflexionsaufnahmen wegen Blendenwirkung der reflektierenden Fläche statt in der Mitte des gemessenen Abstandes direkte Linie—reflektierte Linie zu liegen, gegen die reflektierte Linie um den Betrag  $s/4$  verschoben ist, falls  $s$  die Spaltweite bedeutet. Dagegen ist der Abstand direkte Linie—gebrochene Linie wegen der geometrischen Verschiebung der Prismenkante von der Spaltmitte um  $s/2$  zu vergrößern. Von einer Korrektur, betreffend Eindringen der Strahlen in das Prisma, konnte diesmal wegen der bei den eingestellten sehr kleinen Glanzwinkeln im Prisma auftretenden zu großen Absorption abgesehen werden.

Der brechende Winkel  $\vartheta$  des Prismas war nach einer groben Messung  $102,5^\circ$ , daher der Einfallswinkel  $\varphi$  an der Vorderfläche des Prismas rund  $12^\circ$ . Wegen der Brechung an der Vorderfläche entsteht eine Ablenkung von  $0,4''$ . Diese kann bei der Berechnung von  $\delta$  noch eben vernachlässigt werden.

Die Spaltweite wurde aus dem größten negativen Glanzwinkel berechnet, den die direkten Strahlen mit der brechenden Fläche bildeten und bei dem diese Strahlen wegen Blendenwirkung der Fläche noch eben hindurchgehen konnten. Zu diesem Zweck wurden im Reflexionsbereich mehrere Probeaufnahmen gemacht, wobei sich herausstellte, daß der Winkel  $10'$  beträgt; daraus berechnet sich bei einer Länge von  $3,4\text{ mm}$  der reflektierenden Fläche  $10\text{ }\mu$  für die Spaltbreite  $s$ .

Die verwendete Apparatur war die vorherige. Nur wurden Kristalltisch und Tubus den erworbenen Erfahrungen entsprechend umgebaut und der Tubus mit einer regulierbaren Vorrichtung zum Drehen um seine Achse versehen<sup>1)</sup>. Bei den hier eingestellten sehr kleinen Glanzwinkeln mußten wegen der sehr beträchtlichen Absorption ziemlich lange Expositionszeiten verwendet werden. Um jedoch nicht über 4 Stunden hinaus exponieren zu müssen, wurde die photographische Platte in  $229,3\text{ mm}$  Abstand vom Spalt gebracht. Besondere Sorgfalt wurde auf die Kontrolle der Nullage gelegt. Für diesen Zweck wurden vor und nach der Einstellung jeder Brechungsaufnahme auf dieselbe photographische Platte Reflexionsaufnahmen in zwei verschiedenen Positionen gemacht. Die zwei Reflexionsaufnahmen definieren die Nullage vor und nach der eigentlichen Brechungsaufnahme. Von ihrer Mittellage wurde der Abstand  $a$  der direkten  $\text{CuK}\alpha_2$ -Linie in der Brechungsposition gemessen, von der direkten  $\text{CuK}\alpha_2$ -Linie wieder der Abstand  $e$  der gebrochenen Linie. Bei kleineren  $\epsilon'$ -Winkeln als  $40''$  erschien neben der direkten  $\text{CuK}\alpha_2$ -Linie noch die reflektierte (und auf der anderen Seite natürlich auch die direkte)  $\text{CuK}\alpha_1$ -Linie; auch diese definiert samt dem direkten Bilde die Nullage. In diesem Falle sind dann besondere Reflexionsaufnahmen nicht unbedingt nötig.

Die Platten wurden mit einem besonderen Okularschraubenmikrometer ausgemessen, das nach meinen Angaben von der Firma Carl Zeiss hergestellt wurde. Die einzelnen Linien wurden zehnmal oder noch häufiger gemessen, es wurde auf die Mitte der Linien eingestellt, die Vergrößerung des Mikroskopobjektivs wurde vor jeder Meßreihe mit einem Objektmikrometer bestimmt, ihr Wert ist in der untenstehenden Tabelle mit  $N$  bezeichnet. Es wurde wohl darauf geachtet, daß der Abstand der ausgemessenen Platten vom Mikroskopobjektiv derselbe sei wie der des Objektmikrometers. Nach Dickenmessung der Platten konnte das mit Hilfe der Feineinstellschraube des Mikroskops sehr genau verwirklicht werden.

<sup>1)</sup> Die unerwartet lange Dauer dieses Umbaues hat es verschuldet, daß die schon in 1932 angefangenen und teils veröffentlichten Untersuchungen erst vor einigen Monaten weiter fortgesetzt werden konnten.

In Tabelle 1 sind  $A$  und  $E$  die auf dem Okularschraubenmikrometer unmittelbar abgelesenen vergrößerten Werte von  $a$  und  $e$ , es ist  $a = A/N$ ,  $e = E/N$ ;  $\varepsilon$  und die Ablenkung  $\eta$  sind nach Berücksichtigung der Korrekturen berechnet worden.  $\delta$  ist dann aus der Gleichung  $\delta = \eta (\varepsilon + \frac{1}{2} \eta)$  zu berechnen.

Die  $\delta$ -Werte der ersten drei Reihen dürften auf 0,4% genau sein, die übrigen wegen der Flauheit der gebrochenen Linie auf 1 bis 2%. Bei den

Tabelle 1.

Nr.	$A$	$E$	$N$	$\varepsilon' \cdot 10^3$	$\eta \cdot 10^3$	$\delta \cdot 10^6$
1	2,323	1,048	2,540	3,988	1,800	8,796
2	2,317	1,062	2,552	3,959	1,815	8,828
3	1,845	1,222	2,552	3,153	2,088	8,764
4	1,460	1,386	2,551	2,496	2,370	8,723
5	0,104	2,313	2,542	0,178	3,968	8,580
6	0,026	2,410	2,541	0,045 0,059	4,136	8,798
7	0,000	2,450	2,552	0,000 0,029		
					4,187	8,888

Platten 5, 6 und 7 war der Einfallswinkel der Mitte des einfallenden Strahlenbündels  $\varepsilon'$  kleiner als die Divergenz des direkten Bündels, die etwa 24" betrug. Es wurde dann  $\varepsilon'$  auf die Mitte des tatsächlich an der Brechung beteiligten Bündels korrigiert. Die zweite Zahl in der Spalte von  $\varepsilon'$  ist der wegen dieser Korrektur verbesserte Wert.

Tabelle 2.

Nr.	$A$	$E$	$N$	$\varepsilon' \cdot 10^3$	$\eta \cdot 10^3$	$\delta \cdot 10^6$
1	1,953	1,178	2,552	3,337	2,013	8,744
2	1,470	1,381	2,552	2,512	2,360	8,713
3	1,477	1,383	2,546	2,530	2,368	8,797
4	1,074	1,593	2,551	1,836	2,724	8,710

Tabelle 2 enthält die Meßergebnisse für die Wellenlänge  $\text{CuK}\alpha_1$ . Die Einstellung auf kleinere  $\varepsilon'$  Glanzwinkel als 6' war wegen Überlagerung der gebrochenen  $\alpha_2$ -Linie nicht möglich.

Als Mittel bekommt man aus den ersten vier Angaben der Tabelle 1 und aus den Angaben der Tabelle 2:

Linie	Wellenlänge	$\delta \cdot 10^6$
$\text{CuK}\alpha_1$ . . . .	1537,4 X-E.	$8,73 \pm 0,03$
$\text{CuK}\alpha_2$ . . . .	1541,2	$8,78 \pm 0,03$

Aus den Angaben der Tabelle 1 ist ersichtlich, daß  $\delta'$  keine die Grenzen der Meßgenauigkeit überschreitende Abhängigkeit von  $\varepsilon'$  aufweist. Obwohl bei Nr. 6 z. B. zu  $\varepsilon' = 59 \cdot 10^{-6}$ , falls Gleichung (16) tatsächlich gültig



wäre, eine Änderung an  $\delta_0$  von rund 30 % gehören müßte, ist in Wirklichkeit keine Änderung vorhanden. Es soll nicht unerwähnt gelassen werden, daß die zwei letzten  $\varepsilon'$  Winkel der Tabelle 1 um eine Größenordnung kleiner sind als die bei Jentzsch und Steps und daher die Erscheinung der Winkelabhängigkeit — falls vorhanden — in auffallender Weise zeigen müßten.

Die Angaben der Tabelle 1 bestätigen also jene Folgerung der Theorie der inhomogenen Wellen, daß bei schiefem Austritt aus einem Prisma keine Änderung des Brechungsindex vorhanden ist.

Zur Klärung des Widerspruchs mit den Versuchen von Jentzsch und Steps mag vielleicht dienen, daß diese Forscher ein Glasprisma verwendet haben, über dessen geringere Eignung für derartige Versuche eingangs gesprochen wurde. Des weiteren möchte ich aber noch bemerken, daß das Verfahren, das sie beim Ausmessen der Aufnahmen angewendet haben, nicht einwandfrei zu sein scheint. Um Korrekturen zu vermeiden, haben sie nämlich die äußeren Ränder der direkten und der gebrochenen Strahlenspur ausgemessen. Offenbar ist dies Meßverfahren nur dann richtig, wenn die direkte Linie keine Verbreiterung infolge von Überexposition zeigt, und andererseits das auf das Prisma gerichtete Strahlenbündel vollkommen parallel ist; sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so mißt man viel zu große Ablenkungen.

Vielleicht haben Jentzsch und Steps (obwohl sie nichts darüber schreiben) es durch irgendwelchen Kunstgriff vermieden, daß die direkte Linie bei den bis zu 10 Stunden dauernden Expositionen verbreitert werde, aber auch dann bleibt noch der störende Einfluß der Divergenz des monochromatisierten Strahlenbündels übrig. Die von einem Kalkspatkristall monochromatisierten Röntgenstrahlen sind nämlich keineswegs parallel, sondern zeigen eine Divergenz, die im Falle von  $WLa_1$ -Strahlen auch bei einem sehr guten Kalkspatexemplar 20'' und mehr ausmachen kann. Allein wegen Vernachlässigung der Divergenz des Strahlenbündels wird die Berechnung von  $\delta$  um mehrere Prozent fehlerhaft werden.

Die Untersuchungen wurden mit Unterstützung des Ungarischen Landesfonds für Naturwissenschaften (Országos Magyar Természettudományi Alap) im Physikalischen Institut der Universität Pécs durchgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. L. v. Rhorer, für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit herzlich zu danken.

Pécs (Ungarn), im Februar 1935.

## Untersuchungen über die den äußeren Photoeffekt bestimmende Lichtverteilung.

Von **Franz Hlučka** in Brünn.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1935.)

Vorliegende Arbeit soll in kurzer kritischer Übersicht dartun, welche Schlüsse sich aus den bisherigen Meßergebnissen auf den Zusammenhang zwischen den lichtelektrischen Stromkurven und den entsprechenden Kurven der an der Kathode auftretenden Lichtverteilungen ziehen lassen. Es läßt sich bereits eine vorläufige Entscheidung darüber treffen, in welchen Fällen eine *rein optische* Deutung möglich ist und auf welche Lichtverteilung sich dieselbe gründet. Im besonderen werden auch das *selektive* lichtelektrische Verhalten der Stoffe und die verschiedenen Deutungsversuche einer kritischen Prüfung unterzogen.

Den Berechnungen wurden eigene Meßergebnisse zugrunde gelegt.

Die Beziehung des Photostromes auf Lichtenergie geschieht im allgemeinen unter der Voraussetzung, daß der in Lichtelektrizität umgesetzte Bruchteil der absorbierten Lichtenergie bei Veränderung des Einfallswinkels, der Frequenz, der Schichtdicke usw. unverändert bleibt, oder eine Funktion des betreffenden Parameters bildet, die den theoretischen Vorstellungen über den Auslösevorgang der lichtelektrischen Kathodenstrahlen entspricht. Ersteres bedeutet, daß die berechnete Lichtenergiekurve auch den Verlauf der entsprechenden Photostromkurve richtig wiedergibt. In letzterer Hinsicht ist bisher der charakteristische, praktisch geradlinige Verlauf der Strom-Frequenzkurven in bestimmten Frequenzbereichen festgestellt worden. Eine theoretische Deutung dieses „normalen“ Photoeffektes ist bisher noch nicht in befriedigender Weise gelungen. Ferner ist die Entscheidung darüber noch nicht getroffen, ob die Kurven, welche die Abhängigkeit des Photostromes von Einfallswinkel und Polarisationsrichtung zum Ausdruck bringen, restlos auf die entsprechenden Lichtenergiekurven zurückführbar sind. Hier sowie auch bei jenen Kurven, welche die periodische Änderung des Photostromes mit der Schichtdicke (bei sehr dünnen Schichten) angeben, hat es sich gezeigt, daß diese Zurückführung auf die Lichtenergiekurven, welche die *gesamtabsorbierte* Energie angeben, *nicht* gelingt, wenn die Deutung „rein optisch“, ohne weitere Zusatzhypothesen erfolgen soll.

Diese Nichtübereinstimmung wird schon durch die Vorstellung verständlich, die man sich von Anfang an über den Auslösevorgang der lichtelektrischen Kathodenstrahlen gemacht hat. Infolge ihrer starken Absorbierbarkeit werden die im Innern der Kathode angeregten Kathodenstrahlen sehr geschwächt oder praktisch gar nicht austreten, so daß für die

lichtelektrische Wirkung nach außen nur eine sehr geringe Schichtdicke praktisch in Frage kommt. Berücksichtigt man noch, daß auch der Abfall der Lichtintensität nach dem Innern der Kathode zumeist stark ist, so wird es schon durch diese Überlegungen nahegelegt, idealisierend so zu rechnen, als ob für den lichtelektrischen Energieumsatz nur die Intensitätsverhältnisse in der Oberfläche der Kathode maßgebend wären. Tatsächlich betragen die so ermittelten Werte dieser lichtelektrisch wirksamen Tiefe nur Bruchteile einer Lichtwellenlänge<sup>1)</sup>. Experimentell wird dies gut veranschaulicht durch die Gegenüberstellung der Kurven, welche den Photostrom als Funktion der Schichtdicke einerseits bei Beleuchtung von der Anodenseite her, andererseits von der Rückseite der Kathode her wiedergeben<sup>2)</sup>. In letzterem Falle zeigt der Photostrom bei zunehmender Dicke, also *wachsender* Absorption, einen *fallenden* Verlauf.

Trotz dieser Resultate, die bereits vor etwa 15 Jahren gewonnen wurden, hat man bis in die jüngste Zeit daran festgehalten, den Photostrom auf die Einheit der *gesam* absorbierten Lichtenergie zu beziehen. Von zwei Seiten her hat sich dann die Notwendigkeit ergeben, mit der vorerwähnten Auffassung ernst zu machen. Im Jahre 1931 hat der Amerikaner Ives Messungen an dünnen Alkalisichten auf metallischer Unterlage durchgeführt, deren Ergebnisse ihm die Auffassung nahelegten, die Lichtintensität an der Kathodenoberfläche als maßgebend für den lichtelektrischen Effekt anzunehmen<sup>3)</sup>. Seine Idee ist: die Maxima der Strom-Frequenzkurve einerseits, der Strom-Winkelkurve (Strom als Funktion des Einfallswinkels) andererseits rein optisch zu deuten. Er arbeitet mit dünnen Alkalisichten auf Platin- oder Silberunterlage, und zwar mit Schichtdicken, die bedeutend kleiner als die benutzten Lichtwellenlängen sind. Bei so dünnen Schichten kann die Berechnung der Lichtverteilung näherungsweise so geführt werden, als ob sie nur durch das Trägermetall bestimmt wäre. Ives rechnet aus den Grenzbedingungen der elektromagnetischen Theorie des Lichtes die stehenden Wellen, die sich an der Oberfläche des Trägermetalls ausbilden, und berücksichtigt die Anwesenheit der Alkalisicht bloß durch den aus der Grenzbedingung für die Normalkomponenten folgenden Umrechnungsfaktor für den Übergang von Luft ins Alkalimetall. Nun gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder wird der lichtelektrische Strom auf die

<sup>1)</sup> A. Partzsch u. W. Hallwachs, Ann. d. Phys. **41**, 247, 1913; K. T. Compton u. L. W. Ross, Phys. Rev. **13**, 374, 1919; J. Goldschmidt u. H. Dembér, ZS. f. techn. Phys. **7**, 137, 1926; N. Uspenski, ZS. f. Phys. **40**, 456, 1927; R. Schulze, Dissertation Dresden 1933. — <sup>2)</sup> O. Stuhlman, Phys. Rev. **13**, 109, 1919; **20**, 65, 1922. — <sup>3)</sup> H. Ives, ebenda **38**, 1209, 1477, 1931.



dem Trägermetall allein entsprechende Lichtverteilung an seiner Oberfläche bezogen, oder auf den dieser Lichtverteilung entsprechenden, in der dünnen Schicht absorbierten Betrag. Für die drei von Ives gemessenen Stromkurven ( $K$  auf  $Pt$ , für  $\lambda = 436$  und  $545 \text{ m}\mu$ ,  $Rb$  auf Glas, für  $\lambda = 489 \text{ m}\mu$ ) ergibt sich eine Übereinstimmung der ersten Kurve mit der nach der ersten Berechnungsart, der zweiten und dritten mit der nach der zweiten Art gerechneten Lichtverteilungskurve<sup>1)</sup>. Eine Entscheidung würde daher noch umfangreichere Messungen erfordern.

Ein zweiter Anstoß zu der erwähnten Auffassung ergab sich mir selbst bei der Durchrechnung von Stromkurven, die ich, noch in Unkenntnis der Arbeiten von Ives, 1932 vorgenommen hatte. Und zwar handelte es sich um die Interferenzerscheinungen an dünnen Schichten, die zwar immer auftreten, aber nur in gewissen günstigen Fällen experimentell festgestellt werden können<sup>2)</sup>. Ich verwendete Schichten von Nichtleitern (und zwar Anilinfarbstoffen) auf metallischer Unterlage. Gemessen wurde der lichtelektrische Strom als Funktion der Schichtdicke bei monochromatischer Belichtung. Die in den Stromkurven auftretenden Wellenzüge zeigen relativ große Schwankungsamplituden, die sich durch die entsprechenden des in der Schicht absorbierten Lichtes nicht entfernt darstellen lassen. Hingegen gelang mit der Berechnung der Lichtverteilung in der Oberfläche eine vollkommene Anpassung. Da diese Versuche mit nichtpolarisiertem Licht bei senkrechter Inzidenz ausgeführt wurden, waren die zugrunde gelegten Werte der Lichtintensität an der Kathodenoberfläche für die Außen- und Innenseite identisch und es konnte sich daher die erwähnte Übereinstimmung der lichtelektrischen und optischen Kurven auf drei Lichtverteilungen beziehen, zwischen denen eine Entscheidung in diesem Falle nicht möglich war: 1. die Lichtverteilung an der Kathodengrenze nach *außen* hin, 2. die entsprechende Lichtverteilung nach *innen* hin, 3. die in einer sehr dünnen Oberflächenschicht absorbierte Lichtenergie (welche im Grenzfalle gleich ist der unter 2. genannten Lichtintensität, multipliziert mit einem für monochromatisches Licht konstant bleibenden Faktor)<sup>3)</sup>.

Um eine Entscheidung zwischen diesen drei Möglichkeiten zu treffen, habe ich jetzt lichtelektrische Stromkurven durchgerechnet, die ich im

<sup>1)</sup> H. Ives, l. c. S. 1209, Fig. 3, 4, 7; ferner Th. C. Fry, Journ. Opt. Soc. Amer. **22**, 1932, Fig. 29, 31. — <sup>2)</sup> Fr. Hlučka, ZS. f. Phys. **81**, 516, 1933. —

<sup>3)</sup> Die Ableitung der hier verwendeten Formeln findet sich bei Th. C. Fry, Journ. Opt. Soc. Amer. **15**, 137, 1927; **16**, 1, 1928; **22**, 307, 1932.



Vorjahre mit *polarisiertem Licht* an *kompaktem Metall* aufgenommen hatte<sup>1)</sup>. Ich hatte damals bloß das *gesamtabsorbierte Licht* gerechnet und damit die *lichtelektrischen Stromkurven* zu deuten versucht, um zunächst die von den anderen Autoren allgemein gewählten *Richtlinien* festzuhalten. Inzwischen ist im Vorjahr eine Arbeit von Suhrmann erschienen<sup>2)</sup>, der die *Ivesschen Berechnungen* hervorhebt und sich seiner Auffassung anschließt. Damit ist die Aufmerksamkeit auf die in jenen offenbar wenig bekannten amerikanischen Arbeiten vertretene theoretische Einstellung

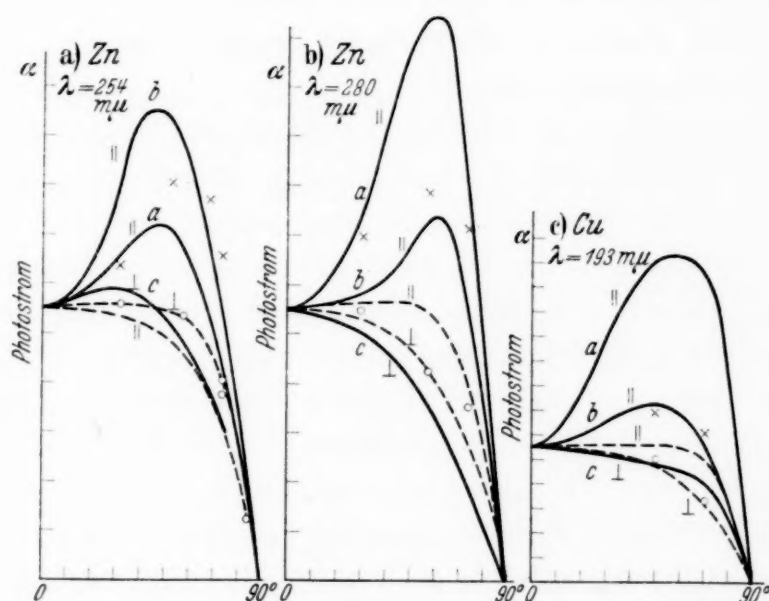


Fig. 1.

× gemessen für *in* der Einfallsebene schwingendes Licht ( $J_{||}$ ). o gemessen für *senkrecht* zur Einfallsebene schwingendes Licht ( $J_{\perp}$ ). a) Photostrom ( $\alpha$ ) berechnet für gleiche Lichtintensität an der Kathodenaußenseite. b) Dasselbe für die Kathodeninnenseite. c) Für Kathodenaußen- und -innenseite, für  $J_{\perp}$ . --- für gesamtabsorbierte Energie.

gelenkt worden. Da ich, wie schon vorher erwähnt, durch eigene Meßergebnisse auf denselben Weg geführt worden war, schien es mir nunmehr geboten, auch meine zuletzt durchgeführten Messungen, die sich besonders zu einer derartigen Untersuchung eignen, im Sinne der drei genannten Möglichkeiten durchzurechnen. Danach läßt sich unter den Lichtverteilungskurven für Gesamtaborption und für die Lichtintensität an der Außenseite bzw. der Innenseite der Kathodenoberfläche insofern eine Entscheidung treffen, als die versuchte rein optische Deutung der *Strom-Winkelkurven* nur im letztgenannten Falle mit guter Annäherung gelingt (was hier auch in gleicher

<sup>1)</sup> Fr. Hlučka, ZS. f. Phys. **92**, 359, 1934. — <sup>2)</sup> R. Suhrmann, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, 1934.

Weise für die in der Oberflächengrenze absorbierte Energie gilt). Diese Übereinstimmung konnte hier sowohl für die Spektralbereiche des *normalen* als auch des *selektiven* Photoeffektes erzielt werden (Fig. 1). Es bleibt allerdings noch die Frage offen, ob dies in *allen* Fällen für selektive Bereiche so zutrifft, da bei den Messungen von Elster-Geitel an Alkalilegierungen ebenfalls derart große Werte für  $J_{||}/J_{\perp}$  erhalten wurden, wie sie die Rechnung für *kompaktes* Metall bei weitem nicht ergibt<sup>1)</sup>. Trotzdem kann wohl als vorläufiges Resultat festgehalten werden, daß eine *reine optische* Deutung der lichtelektrischen *Strom-Winkelkurven* im allgemeinen möglich erscheint, wenn die in der äußersten Grenzschicht der Kathode absorbierte Lichtenergie zugrunde gelegt wird.

Was nun weiterhin die lichtelektrischen *Strom-Frequenzkurven* betrifft, so liegt hier die Möglichkeit einer weiteren Entscheidung vor, nämlich durch Vergleich der Kurven, welche einerseits die Lichtintensität an der Innenseite der Kathode, andererseits die in der Oberflächengrenze absorbierte Lichtenergie darstellen. Allerdings ist eine exakte Durchrechnung über einen größeren, zusammenhängenden Spektralbezirk für den „normalen“ Photoeffekt (den wir zunächst in Betracht ziehen wollen) in Ermangelung genauer optischer Daten im kurzwelligen Ultraviolett derzeit praktisch nicht möglich. Doch ist bisher soviel ersichtlich, daß der für die Einheit der *gesamt*absorbierten Energie ermittelte praktisch *lineare* Verlauf der Strom-Frequenzkurven auch für die Umrechnung auf *Oberflächenabsorption* ungeändert bleiben dürfte, da in den Frequenzbereichen des normalen Photoeffektes der Betrag ( $nc/\lambda$ ) sich ebenfalls ungefähr linear ändert. Eine rein optische Deutung dieser Kurven des „normalen“ Photoeffektes ist also keinesfalls möglich.

Wir wenden uns schließlich einem dritten charakteristischen Verlauf der lichtelektrischen Stromkurven zu, nämlich dem *selektiven* Photoeffekt. Schon frühere Erfahrungen und insbesondere meine eigenen Messungen<sup>2)</sup> haben erkennen lassen, daß der selektive Photoeffekt in Spektralgebieten auftritt, wo der betreffende Körper ein optisch anomales Verhalten zeigt. Man könnte daher hier eher erwarten, daß eine rein optische Deutung möglich wäre (die bei der Beziehung auf die Einheit der *gesamt*absorbierten Energie jedenfalls *nicht* zutrifft). Ives glaubt, mit seinen Versuchen diesen Nachweis geführt zu haben. In den von ihm aufgenommenen Stromfrequenzkurven an dünnen Alkalischichten erscheinen im Falle  $J_{||}$  *Minima*, welchen bei  $J_{\perp}$  *Maxima* entsprechen, und der gleiche anomale Verlauf

<sup>1)</sup> J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **61**, 445, 1897. — <sup>2)</sup> Fr. Hlučka, ZS. f. Phys. **81**, 66, 76, 521, 1933.

findet sich in den entsprechenden Lichtverteilungskurven für die Alkali-seite der Trägermetalloberfläche wieder<sup>1)</sup> (Fig. 2). Rechnet man aber, was Ives nicht getan hat, auf diese Lichtverteilung um, so ergeben sich in *beiden* Kurven an der betreffenden Stelle *Minima*, so daß also der gleiche anomale Verlauf für beide Polarisationsrichtungen resultiert. Die optische Reduktion der lichtelektrischen Maxima ist also weder bei Ives gelungen, noch lassen die ansonsten vorliegenden Messungen anderer Autoren diesen Schluß zu.

Dieses Ergebnis wird insbesondere auch durch Messungen bestätigt, die ich selbst an Nichtleitern und Metallen im Sichtbaren und Ultraviolett, zu-

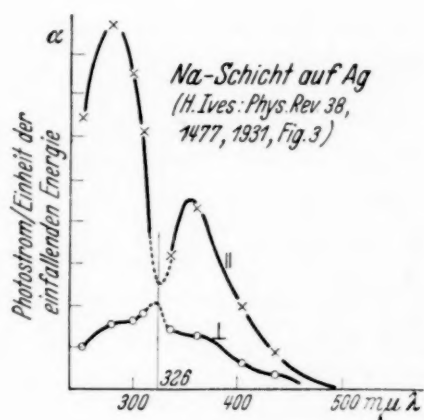


Fig. 2.

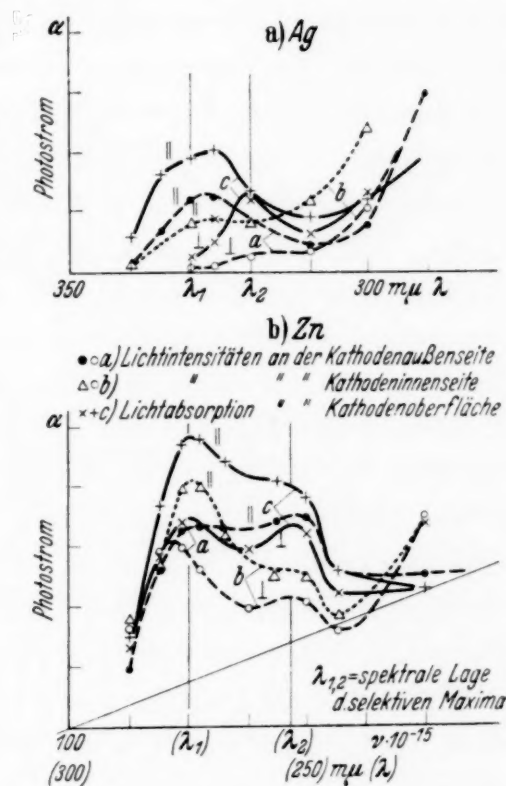


Fig. 3.

letzt auch mit polarisiertem Licht durchgeführt habe<sup>2)</sup>. Die Maxima bleiben für jede der möglichen Umrechnungen erhalten, bloß das Intensitätsverhältnis ändert sich, worauf es aber in diesem Zusammenhange nicht ankommt. Aus Fig. 3 sind diese Unterschiede für die Beispiele Zn und Ag zu entnehmen. Als weiteres Resultat der hier durchgeführten Überlegungen kann also der Nachweis der *Existenz selektiver lichtelektrischer Maxima* angesehen werden. Da nun das Auftreten dieser Maxima sich von verschiedenen Umständen abhängig erwiesen hat, indem die selektive Überhöhung und die spektrale Lage Schwankungen erfahren können, und auch in der Deutung dieser Erscheinung bei verschiedenen Stoffen bis jetzt

<sup>1)</sup> H. Ives, Phys. Rev. **40**, 802, 1932. — <sup>2)</sup> Fr. Hlučka, ZS. f. Phys. **81**, 66, 76, 521, 1933; **92**, 359, 1934.

erhebliche Differenzen bestehen, erscheint es in diesem Zusammenhange angezeigt, die in dieser Hinsicht gewonnenen Resultate einer kritischen Überprüfung zu unterziehen.

Abgesehen von den Alkalien, hat man dem anomalen lichtelektrischen Stromverlauf erst anlässlich der Messungen mit adsorbierten Schichten nähere Beachtung geschenkt. Und zwar geht die von Suhrmann vertretene Auffassung dahin, daß eine optische Anomalie des Trägermetalls, im betrachteten Falle also das Reflexionsminimum des Silbers bei  $316\text{ m}\mu$ , den Gang der lichtelektrischen Stromkurve derart beeinflusst, daß dieselbe dort eine Einsenkung aufweist<sup>1)</sup>. Der Zusammenhang wird derart gedeutet, daß das Licht an dieser Stelle geringer Reflexion bis zu einer Tiefe eindringt, aus welcher die ausgelösten Elektronen nicht bis an die Oberfläche gelangen können. Diese an sich plausible Erklärung wird nun von Ives, der auch derartige Messungen gemacht hat, bestritten. Er weist nach, daß genau genommen die Reflexionsminima für beide Polarisationsrichtungen an der Stelle von  $316\text{ m}\mu$  liegen, die mit verschiedenen Alkalisichten erhaltenen lichtelektrischen Maxima (für  $J_{\parallel}$ ) bzw. Minima (für  $J_{\perp}$ ) dagegen übereinstimmend bei  $326\text{ m}\mu$  (siehe Fig. 2). An derselben Stelle liegt aber auch das entsprechende Minimum bzw. Maximum in der berechneten Lichtverteilung an der Oberfläche des Trägermetalls. Wie schon vorher erwähnt, vermögen diese Resultate diese theoretische Auffassung wohl nahezulegen, bieten aber keinen genügenden Beweis hierfür. Andererseits ist es wahrscheinlich, daß die Deutung von Suhrmann nicht den ganzen Sachverhalt erfaßt. Denn gerade die von ihm wiedergegebenen experimentellen Kurven deuten darauf hin, daß es sich hier eher um die Ausbildung eines Maximums als die eines Minimums handelt. Wenn auch die aufgenommene lichtelektrische Kurve nicht weit genug reicht, um daraus allein einen sicheren Schluß zu ziehen, wird doch in Analogie zu anderen Messungen, die ich an Metallen und Isolatoren durchgeführt habe, von dem Auftreten eines *Maximums* gesprochen werden können. (Bei den von Ives reproduzierten Kurven kommt dies nicht zum Ausdruck, weil hier, wie schon vorher erwähnt, die von den *Alkalien* herrührenden Maxima ausgeprägt erscheinen.) Meine Versuche, bei denen ich speziell das Augenmerk auf den Zusammenhang der lichtelektrischen mit den optischen Selektivitäten bei verschiedenen Leitern und Nichtleitern gerichtet habe, führten zu einem Ergebnis, das wohl geeignet erscheint, in dieser Hinsicht Klarheit zu schaffen. Meine Untersuchungen erstreckten sich über das ganze Spektralgebiet vom Rot

<sup>1)</sup> R. Suhrmann, ZS. f. Phys. 79, 153, 1932.



bis zur Grenze der Ultraviolett durchlässigkeit der Luft. Erst die so erhaltenen Kurven lassen das Verhältnis des „normalen“ zum „selektiven“ Photoeffekt so gut überblicken, daß man hieraus neue Schlüsse ziehen kann<sup>1)</sup> (Fig. 4). Ich konnte vor allem nachweisen, daß ein *lichtelektrisches Maximum stets in unmittelbarer Nähe*

*einer optischen Eigenschwingung auftritt. Auch für die Alkalien lassen die vorliegenden optischen Daten diese Tatsache erkennen. Danach wird man den selektiven lichtelektrischen Effekt als einen durch die optischen Anomalien bedingten auffassen können, der sich*

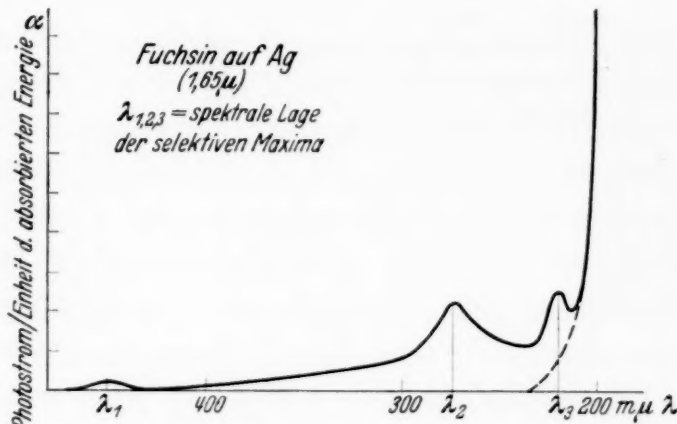


Fig. 4.

dem *normalen* Photoeffekt überlagert, ohne von Veränderungen desselben beeinflußt zu werden. Auch diesen letzteren Schluß konnte ich aus gewissen Experimenten ziehen, wie dies die Beispiele des Cu und Al deutlich zeigen<sup>2)</sup> (Fig. 5). Während die langwellige Grenze, auf die wir gleich noch zu sprechen kommen, infolge des durch die trockene Luft bedingten Einflusses auf die Kathodenoberfläche eine merkliche Verschiebung erfährt (und zwar nach kurzen Wellen zu), bleibt die spektrale Lage der lichtelektrischen Maxima (trotz der eventuell bedeutenden Veränderung der Stromkurven) völlig ungeändert. Zugleich sehen wir, daß von einem bei längeren Wellen auftretenden Maximum ein allmählicher Übergang zum linearen Anstieg des normalen Photoeffektes stattfindet. Dieser Kurvenverlauf läßt es fraglich erscheinen, ob nach der üblichen Auffassung das langwellige Ausbiegen der normalen lichtelektrischen Strom-Frequenzgeraden an ihrem Beginn bloß aus theoretischen Vorstellungen über den *normalen* Photoeffekt gedeutet werden kann. Wenn auch elektronentheoretische Untersuchungen zeigen (worauf wir später noch zu sprechen kommen), daß die ausgelösten Elektronen in selektiven und normalen Spektralbereichen offenbar gleiche Eigenschaften besitzen, wird man doch die Auffassung vertreten können, daß es sich in beiden Fällen um verschiedene Auslösungsprozesse handelt und daß jenes Ausbiegen der Strom-Frequenzgeraden im wesentlichen aus dem Übergang zu den längerwelligen Selektivitäten zu deuten ist.

<sup>1)</sup> Fr. Hlučka, siehe Anmerkung 2, S. 491 — <sup>2)</sup> Fr. Hlučka, ZS. f. Phys. 84, 364, 1933.

Der in letzter Zeit näher untersuchte und auch theoretisch (von Fowler) gedeutete Temperatureinfluß, der eine Unschärfe der lichtelektrischen Grenze bedingen soll, dürfte danach als alleiniger Erklärungsgrund nicht

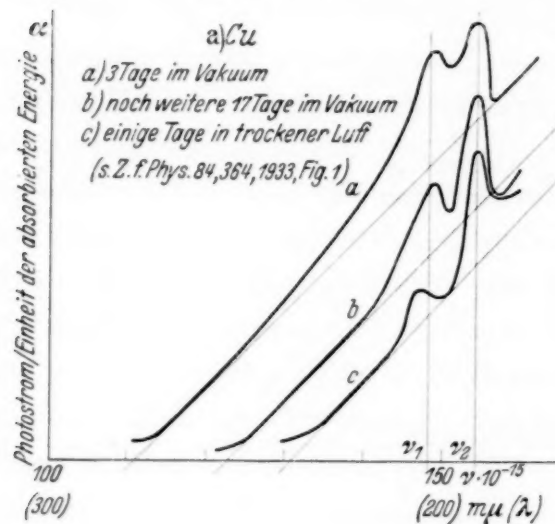


Fig. 5 a.

Bemerkung von Gudden („Lichtelektrische Erscheinungen“, 1928) hervor: „Es ist eine offene Frage, ob  $F_{(\lambda)}$  mit endlicher Tangente, mit der Tangente

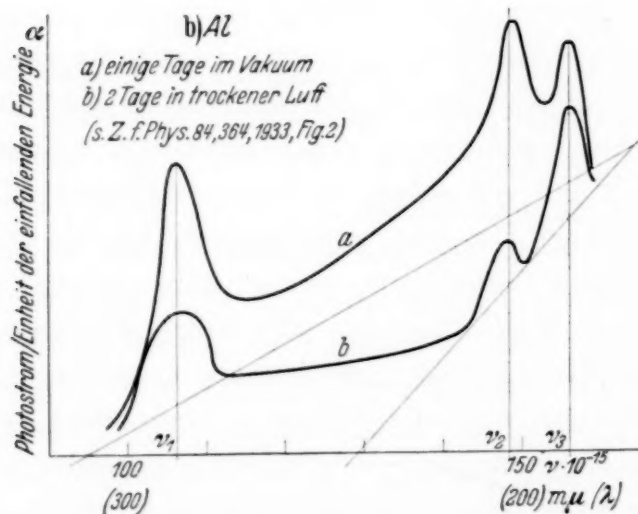


Fig. 5 b.

mit einem Resultat Suhrmanns, der angibt, daß die an verschiedenen Metalloberflächen aus der Neigung der lichtelektrischen Geraden berechnete langwellige Grenze  $\nu_0$  stets etwas kleiner als die direkt beobachtete sich ergab<sup>1)</sup>. Dieses Einlaufen der Strom-Frequenzkurve in die Frequenzachse

<sup>1)</sup> R. Suhrmann, ZS. f. Phys. 33, 63, 1925.

ausreichen, vielmehr nur von sekundärer Bedeutung sein. Man hat dieser Erscheinung deshalb besondere Aufmerksamkeit gewidmet, weil ja die daraus ermittelte Grenzfrequenz  $\nu_0$  in der quantenmäßigen Deutung des äußeren Photoeffektes eine Rolle spielt, im Sinne des Einsteinschen Gesetzes:  $h(\nu - \nu_0) = eV_m = h\nu - e\psi_K = \frac{1}{2}mv_{\max}^2$ . Wie wenig sicheren Aufschluß aber das gesamte Versuchsmaterial hierüber liefert, geht aus einer

Null, oder gar asymptotisch die Wellenlängenachse erreicht.“ Nimmt man nun noch das vorher angeführte Gesamtkurvenbild hinzu, so muß man schließen, daß offenbar nur dem ideellen Schnittpunkte der Stromgeraden mit der Frequenzachse ein physikalischer Sinn zukommt und dieser Wert als „langwellige Grenze“ zu bezeichnen ist. Das wäre auch im Einklang

dürfte wohl die Empfindlichkeitsgrenze der verwendeten Apparatur darstellen. Andererseits wird gerade durch die *Entgasung* der Kathode, worauf wir jetzt zu sprechen kommen, die Grenzwellenlänge nach kurzen Wellen hin verschoben und damit die lichtelektrische Empfindlichkeit schon im Gebiet des Ultraviolett stark herabgesetzt.

Bei den bisherigen Betrachtungen ist schon auf die Auswirkungen (in Hinsicht auf den normalen und selektiven Photoeffekt) einer *Oberflächenbeeinflussung* der Kathode hingewiesen worden. Jetzt wollen wir uns den sich hier bietenden Verifikationsmöglichkeiten näher zuwenden. Man kann hier drei Gruppen unterscheiden: 1. Oberflächliche und innere Gasbeladung, 2. vom Trägermetall adsorbierte Metallschichten, 3. von einer „Zwischenschicht“ adsorbierte Metallschichten. Die lichtelektrische Auswirkung der Gasbewegung an der Kathodenoberfläche ist nach den Erklärungsversuchen von Sende und Simon sowie Suhrmann<sup>1)</sup> folgende: Das adsorbierte Gas soll eine Verminderung, die innere Gasbeladung eine Erhöhung der Empfindlichkeit bewirken. Ferner heißt es bei Suhrmann: „Diese sogenannten „Adatome“ werden polarisiert, indem ihr Valenzelektron in die Metalloberfläche gezogen wird. Die polarisierten Atome bilden dann eine Doppelschicht mit der *positiven* Beladung nach außen und setzen hierdurch das Austrittspotential herab; der Polarisationsgrad hängt von der Größe der Elektronenaffinität, d. h. der Austrittsarbeit des Trägermetalls, und von der Höhe des Ionisierungspotentials bzw. der Elektronenaffinität des Adatoms ab.“ Aber nicht alle Gase wirken in gleichem Sinne, so ist z. B. Wasserstoff *elektropositiv*, Sauerstoff dagegen *elektronegativ*; letzterer setzt also das Austrittspotential herauf. Die Stromkurve des geglühten Platins ist danach so zu deuten, daß zunächst die oberflächlich adsorbierten Sauerstoffmolekel entfernt werden, sodann ein Nachrücken von atomarem H aus dem Innern erfolgt, der aber nach und nach versiegt. Ferner gelangt man noch zu dem Begriff einer günstigsten (*optimalen*) Bedeckung der Oberfläche mit Adatomen, bei welcher die langwellige Grenze am weitesten hinausgerückt erscheint<sup>2)</sup>. (Die Veränderung des Austrittspotentials bedeutet ja eine Verschiebung der langwelligen Grenze.) Man stellt sich vor, daß mit zunehmender Bedeckung sich die Dipole gegenseitig beeinflussen, wodurch das (bei elektropositivem Charakter) zunächst abnehmende Austrittspotential  $\psi$  wieder zunimmt. Für die optimale Bedeckung  $\Theta_0$  wurde eine Schichtdicke von etwa 0,67 bis 3 Atomlagen festgestellt. Für den Höchstwert der selektiven Maxima der adsorbierten

<sup>1)</sup> R. Suhrmann, Phys. ZS. **30**, 939, 1929; M. Sende u. H. Simon, Ann. d. Phys. **65**, 697, 1921. — <sup>2)</sup> R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **55**, 701, 1929.

Alkaliatome (Gruppe 2) ergeben sich aber merklich größere Schichtdicken etwa von  $\Theta_{\max} = 5$  bis 12 Atomschichten. Auch dies deutet wieder auf eine gegenseitige Unabhängigkeit des selektiven und des normalen Photoeffektes voneinander. Dieselben Verhältnisse gelten auch für die Kathoden mit „Zwischenschicht“ (Gruppe 3), wobei überdies ein additives Zusammen-treten von Selektivitäten der „Adsicht“ und des Trägermetalls bzw. der „Zwischenschicht“ zu beobachten ist<sup>1)</sup>. Dieses additive Verhalten habe ich auch durch Versuche an *Legierungen* festgestellt<sup>2)</sup>.

Von Wichtigkeit wäre nun noch die Untersuchung, ob die spektrale Lage der *selektiven* Maxima durch die *Gasverhältnisse* an der Kathodenoberfläche beeinflusst wird. Ich habe schon vorher Versuche angeführt, mit denen ich eine *völlige Konstanz* in dieser Hinsicht nachweisen konnte. Ich habe diese Versuche noch umfassender gestaltet und für verschiedene

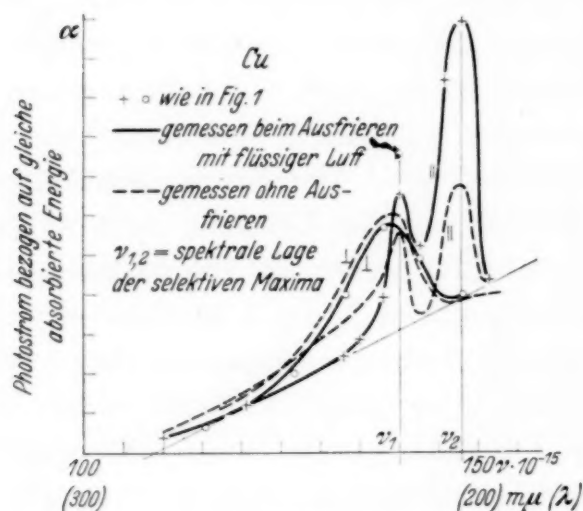


Fig. 6.

Grade des Vakuums sowie für die beiden Polarisationsrichtungen einen etwaigen Einfluß an Kupfer festzustellen versucht. Das Resultat war abermals negativ; die Lage der beiden selektiven Maxima schwankt für alle elf unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Meßreihen bloß um  $3 \text{ m}\mu$ ! Die Messungen mit polarisiertem Licht ergaben überdies bei allen untersuchten Metallen das bemerkenswerte Resultat, daß *beiden* Rich-

tungen lichtelektrische Maxima entsprechen<sup>3)</sup>, die *gegeneinander etwas verschoben* erscheinen, und von denen das der *Normal*komponente des Lichtvektors entsprechende bedeutend überwiegt. (Der Unterschied wird um so größer, je besser das Vakuum.) (Fig. 6.) Damit wäre also die Auffassung über den sogenannten „Vektoreffekt“, die man bisher aus den Beobachtungen an den Alkalien gebildet hat, zu modifizieren. Und zwar dürfte auch für die Alkalien dieselbe Auffassung zutreffen wie für die anderen Metalle, denn

<sup>1)</sup> Siehe Anm. 1, S. 491; ferner R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **30**, 161, 1932. —

<sup>2)</sup> Fr. Hlučka, ZS. f. Phys. **84**, 367, 1933. — <sup>3)</sup> Bisher war eine selektive Wirksamkeit der Komponente  $J_{\perp}$  mit Sicherheit bloß bei Ca nachgewiesen, aber auch hier wurde nicht mit polarisiertem Licht gearbeitet (Pringsheim u. Pohl, 1913).



schon die bisher vorliegenden Messungen der optischen Konstanten<sup>1)</sup> lassen darauf schließen, daß bei den Alkalien die Parallelkomponente des Lichtvektors die Eigenschwingung nicht anregt, womit auch der Ausfall des selektiven Effektes für diese Komponente erklärt wäre.

Aus den von mir aufgenommenen Kurven an *Kupfer* kann auch entnommen werden, daß der oberflächliche Gaseinfluß selbst auf ein so empfindliches Metall wie Cu hinsichtlich der lichtelektrischen Daten nur gering ist. Außer der Konstanz der selektiven Maxima weisen alle Kurven *dieselbe* langwellige Grenze von  $\lambda = 260 \text{ m}\mu$  auf, in dem Bereich vom *Hochvakuum* bis zu einigen mm Luftdruck in der Zelle. Erst wenn trockene atmosphärische Luft längere Zeit einwirkte, wurde die langwellige Grenze bis  $230 \text{ m}\mu$  verschoben. Auch in diesem Falle blieb die Lage der lichtelektrischen Maxima erhalten, während die *Empfindlichkeit* im Verhältnis 60:1 abnahm! — Bei Versuchen *unterhalb Sättigung* wurde bloß eine geringe Verschiebung der Maxima konstatiert, die wegen der Nähe der Undurchlässigkeitsgrenze der Luft nicht völlig klargestellt werden konnte.

Es sei schließlich noch auf den Einfluß *verschiedener Gase* auf die Kathode hingewiesen. Bisher vorliegende Messungen an Alkalien<sup>2)</sup> zeigen eine beträchtliche Verschiebung der selektiven Maxima. Da aber in diesen Fällen die optischen Kurven nicht aufgenommen wurden, lassen sich hieraus noch keine Schlüsse ziehen. Immerhin ist bereits aus Versuchen von Fleischer und Dember<sup>3)</sup> zu entnehmen, daß eine entsprechend große Verschiebung der Absorptionskurve bei K auftreten kann.

#### *Zusammenfassung.*

Mit dem hier Dargestellten sollten, um es kurz zusammenzufassen, jene experimentellen Ergebnisse hervorgehoben werden, welche für die Erkenntnis des lichtelektrischen Energieumsatzes sichere Anhaltspunkte bieten. Hier liegen bisher folgende Feststellungen vor:

1. Aus elektronentheoretischen Betrachtungen über den Auslösevorgang folgt, daß die lichtelektrischen Elektronen praktisch nur aus einer dünnen Oberflächenschicht stammen, deren Tiefe bedeutend kleiner ist als die benutzten Lichtwellenlängen.

2. Der periodische lichtelektrische Effekt an dünnen Schichten zwingt zur Annahme, daß die Lichtverteilung an der Kathodenoberfläche den lichtelektrischen Energieumsatz bestimmt.

<sup>1)</sup> M. K. Frehafer, Phys. Rev. **15**, 110, 1920. — <sup>2)</sup> R. Fleischer, Ann. d. Phys. **82**, 243, 1927; R. Fleischer u. H. Teichmann, ZS. f. Phys. **67**, 181, 1931. — <sup>3)</sup> R. Fleischer u. H. Dember, ZS. f. techn. Phys. **7**, 133, 1926.

3. Der Zusammenhang zwischen Photostrom und Einfallswinkel des Lichtes wird für beide Polarisationsrichtungen am besten gedeutet durch die Lichtabsorption an der Kathodenoberfläche.

4. Die Maxima in den lichtelektrischen Strom-Frequenzkurven bleiben für jede der möglichen Umrechnungen (auf gesamtabsorbierte Energie, Lichtverteilung an der Kathodenoberfläche nach außen bzw. innen, Absorption in einer dünnen Oberflächenschicht) erhalten, bloß das Intensitätsverhältnis ändert sich. Danach war bisher eine Entscheidung über die zwei letztgenannten Umrechnungen nicht möglich, man kann aber annehmen, daß die Umrechnung auf die in der Oberflächengrenze absorbierte Lichtenergie dem lichtelektrischen Energieumsatz am besten entspricht.

Bezüglich des *selektiven* Effektes wurde auf das in früheren Arbeiten (siehe Anmerkung 2, S. 490) gewonnene bemerkenswerte Resultat erneut hingewiesen, wonach die lichtelektrischen mit den optischen Singularitäten eng zusammenhängen. Damit ergaben sich auch für die Frage nach der sogenannten „langwelligen Grenze“ neue Gesichtspunkte. Unklar hingegen sind noch die Bedingungen der lichtelektrischen Empfindlichkeit, quantitativ genommen. Hier ist mit den bisherigen Experimenten (Entgasung, Sensibilisierung durch Adsorption)<sup>1)</sup> zwar viel empirisches Material gesammelt worden, aber die theoretische Auswertung steckt noch in den Anfängen.

Wie schon zu wiederholten Malen danke ich auch hier Herrn Prof. Dr. E. Lohr für die Förderung meiner Arbeiten, welche die Grundlage für die hier mitgeteilten kritischen Folgerungen geboten haben, desgleichen Herrn Prof. Dr. Cl. Schaefer für den zur Verfügung gestellten Monochromator.

Brünn, Physik. Institut der Deutschen Techn. Hochschule, April 1935.

---

<sup>1)</sup> R. Suhrmann (l. c. S. 181) bringt offenbar in diesem Sinne zum Ausdruck, daß „das spektrale Maximum hoher Ausbeute in erster Linie auf die selektive Lichtabsorption des fein verteilten, dem Trägermetall *nicht* unmittelbar aufliegenden Alkalimetalls zurückzuführen ist, und daß nur die Lage und Gestalt dieses Maximums durch die Lichtintensität an der Oberfläche des Trägermetalls beeinflußt wird“.

## Ausbeutemessungen beim Stoß langsamer Elektronen mit Edelgasatomen.\*

Von **Heinz Maier-Leibnitz** in Göttingen.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1935.)

Die Anregung von Helium, Neon und Argon durch Elektronenstoß wird mit Hilfe einer elektrischen Vielfachstoßmethode untersucht. Es werden zwei Methoden angegeben, um bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten die Gesamtausbeute bei einem Stoß, d. h. die Anregungswahrscheinlichkeit aller Terme zusammen, mit guter Genauigkeit zu messen. Es ergeben sich Ausbeuten von einigen Prozent (siehe Fig. 11). Außerdem werden einige Aussagen über die Anregungsfunktionen einzelner Terme gemacht (siehe Fig. 13). Es ergeben sich teilweise sehr scharfe Maxima der Ausbeute innerhalb 1 Volt über der Anregungsspannung.

Das quantitative Studium der Übertragung von Energie beim Stoß von Elektronen mit Atomen hat in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht. Insbesondere ist die elastische und unelastische Streuung beim Einzelstoß und der Gang der Ausbeute an anregenden Stößen mit der Geschwindigkeit untersucht worden. Es wurden außerdem mit Hilfe der Wellenmechanik quantitative Aussagen über den Stoßvorgang gemacht, die größtenteils mit den Experimenten übereinstimmen. Es bleibt jedoch bei diesen Messungen und Rechnungen eine empfindliche Lücke: In der unmittelbaren Nähe der kritischen Potentiale liefern sowohl Experiment wie Theorie sehr unsichere Werte. Aus älteren qualitativen Messungen, die zur Bestimmung von kritischen Potentialen verwendet wurden, schien zu folgen, daß bei jedem Sprung unmittelbar hinter der Anregungsspannung schon eine relativ große Ausbeute erreicht wird. Im Gegensatz dazu zeigten die meisten Messungen von optischen Anregungsfunktionen einen langsamen Anstieg über einen Bereich von mindestens 5 bis 10 Volt.

Für die Theorie ist der Verlauf der Anregungsfunktionen in der Nähe der kritischen Potentiale deshalb interessant, weil infolge der langen Verweilzeit des stoßenden Elektrons im Atomverband große Störungen des Atomfeldes entstehen, und so andere Prozesse eintreten als im Falle schneller Elektronen, der eine große Analogie zu der Absorption von Lichtquanten zeigt. Für die Anwendung der Ergebnisse auf die Entladungen verdünnter Gase sind ebenfalls gerade die Ausbeuten bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten wichtig, insbesondere, wenn es gelingt, die Gesamtausbeuten für die Anregung zu messen und mit denen für die Ionisation zu vergleichen.

Sponer<sup>1)</sup> hat in einer Untersuchung an Quecksilber als erste eine Methode verwendet, die sich an die älteren Anordnungen anschließt, wie sie zur Bestimmung von Anregungsspannungen verwendet wurden. Später hat Seiler<sup>2)</sup> diese Untersuchungsmethode in verfeinerter Form wieder aufgenommen. Es zeigte sich, daß es mit dieser Methode möglich ist, gerade die kleinen Geschwindigkeiten gut zu erfassen und auch absolute Ausbeuten einfach zu bestimmen. Die vorliegende Untersuchung wurde als Fortführung dieser Arbeiten unternommen. Dabei wurde die Untersuchungsmethode weiter ausgebaut. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, alle Fehlermöglichkeiten zu erkennen, um die Genauigkeit der Endresultate richtig angeben zu können.

*Beschreibung der Apparatur.* Fig. 1 zeigt schematisch die Anordnung. Ihre Form ist von Harries<sup>3)</sup> angegeben worden. Harries und später

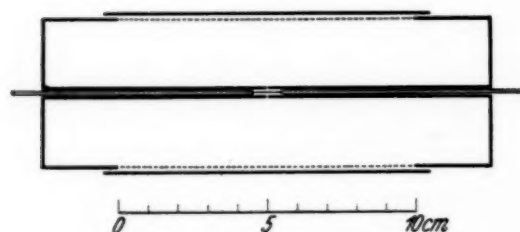


Fig. 1. Schema der Anordnung.

Ramien<sup>4)</sup> verwendeten sie zur Bestimmung der Übertragung von Schwingungsenergie durch Elektronenstoß bei Molekülen. Seiler maß damit Ausbeuten bei Quecksilber. Die Anordnung ist rotationssymmetrisch. Elektronen, die vom Glühdraht in der Mitte ausgehen, werden durch ein Feld

zwischen Glühdraht und innerem Zylinder beschleunigt und treten zum Teil durch den Schlitz in den Stoßraum ein. Der Stoßraum ist feldfrei. Die Elektronen diffundieren unter zahlreichen Stößen mit dem eingefüllten Gase zum Teil nach dem äußeren Zylinder, wo sie durch ein Netz auf den Auffänger gelangen können. Zwischen Stoßraum und Auffänger können beliebige Gegenfelder angebracht werden, um den Strom der ankommenden Elektronen zu analysieren.

Die praktische Ausführung war sehr ähnlich der von Ramien und Seiler. Der Stoßraum bestand aus zwei coaxialen Zylindern von 1,5 bzw. 25 mm Radius. Die Länge des Stoßraums war 150 mm. Durch einen Schlitz von 0,2 mm Breite traten die Elektronen aus dem inneren Zylinder aus. Die Elektronenquelle war ein Wolframeinkristall von 0,12 mm Durchmesser. Den größten Teil der Oberfläche des äußeren Zylinders bildete ein Drahtnetz von 0,25 mm Maschenabstand, hinter dem in 1,5 mm Abstand der Auffänger lag. Der Auffänger war durch Quarz, der Glühdraht durch Hartglas

<sup>1)</sup> H. Sponer, ZS. f. Phys. **7**, 185, 1921. — <sup>2)</sup> R. Seiler, ebenda **83**, 789, 1933. — <sup>3)</sup> W. Harries, ebenda **42**, 26, 1927. — <sup>4)</sup> H. Ramien, ebenda **70**, 353, 1931.



gegen den Stoßraum isoliert. Die Metallteile waren aus Kupfer. Die Anordnung war in ein Hartglasrohr eingeblasen, so daß keine Schliffe und Kittstellen nötig waren. Um eine Oxydation des Kupfers beim Verblasen zu vermeiden, wurde dabei ein Stickstoffstrom durch das Rohr geleitet. Nach dem Einbau wurde das Rohr in der üblichen Weise bei etwas über  $400^{\circ}\text{C}$  ausgeheizt und in Wasserstoff reduziert. Kriterien für völlig einwandfreie Bedingungen waren die vollkommene Erhaltung des Vakuums beim Stehenlassen und das Verschwinden aller Kontaktpotentiale, das bei völliger Reduktion erreicht werden konnte. Das eingebaute Rohr wurde durch eine dauernd gekühlte Gasfalle vor Dämpfen geschützt.

Die Schaltung war die gewöhnliche Spannungsteilerschaltung. Beschleunigungs- und Gegenspannung wurden von derselben Batterie abgegriffen. Der Auffängerstrom wurde mit einem Galvanometer, dessen Empfindlichkeit  $10^{-9}$  Amp. pro Skalenteil war, gemessen. Teilweise wurde auch ein etwa 20mal empfindlicheres Instrument verwandt. Die Emission wurde mit einem zweiten Galvanometer gemessen. Für die Messung Hertzscher Differenzkurven<sup>1)</sup>, sowie für die Einstellung eines konstanten Verhältnisses von Beschleunigungs- und Gegenspannung waren einfache Hilfseinrichtungen angebracht, die die Messungen erleichterten. Ein Teil der Gegenspannungskurven wurde mit einer einfachen Apparatur registriert. Der Schieber eines guten Widerstandes war mit der Bewegung des Registrierpapiers direkt gekoppelt. So war die Verschiebung der Gegenspannung proportional, während in der anderen Koordinate der Galvanometerausschlag abgebildet wurde. Als Spannungsmarken wurden Lichtmarken aufgedruckt. Die Anordnung arbeitete trotz ihrer Einfachheit sehr gut, und es wurde eine große Zeitersparnis erzielt.

Im allgemeinen wurde mit Auffängerströmen von etwa 2 bis  $5 \cdot 10^{-8}$  Amp. gearbeitet (mit dem empfindlichen Instrument etwa zehnmal weniger). Die Geschwindigkeitsverteilung war nicht bei allen Glühdrähten gleich und schwankte zwischen 0,7 und 1,0 e-Volt Halbwertsbreite. Bei 1 e-Volt Halbwertsbreite war die mittlere Energie der Elektronen etwa 0,5 e-Volt größer als die Beschleunigungsspannung.

*Allgemeines zur Meßmethodik.* Seiler hatte bei Quecksilber die Ausbeuten aus der Auswertung von Gegenspannungskurven abgeleitet. Das Verfahren ist kurz folgendes: Die in den Stoßraum eintretenden Primärelektronen werden den Auffänger in verringerter Anzahl und zum Teil mit verringerter Geschwindigkeit erreichen. Die Zahl vermindert sich durch

<sup>1)</sup> Siehe S. 503.

Rückdiffusion zum inneren Zylinder und durch Verlust am Netz und an den Seitenwänden des Stoßraumes. Die Geschwindigkeit sinkt durch unelastische Stöße mit den zu messenden Gasen. Seiler macht die Annahme, daß der Diffusionsverlust für Elektronengruppen verschiedener Geschwindigkeit prozentisch gleich ist. Er bestimmt durch Analyse der Gegenspannungskurven die relative Anzahl der schnellen und der langsamen Elektronen nach dem Durchgang durch den Stoßraum und berechnet daraus die Ausbeuten. Haben aber langsame und schnelle Elektronen verschiedene freie Weglängen, und ist die Stoßzahl hoch, so werden die Diffusionsverluste verschieden sein, und das Verfahren führt zu großen Fehlern. Eine allgemeinere Methode wird dies mitberücksichtigen müssen. Es zeigt sich, daß das in einfacher Weise nur für die Elektronen möglich ist, die den Stoßraum ohne Energieverlust durchlaufen. Der den Auffänger erreichende Strom solcher Elektronen wird außer durch die Diffusionsverluste durch die unelastischen Stöße vermindert. Durch die Betrachtung seines Ganges mit dem Druck und mit der Beschleunigungsspannung gelingt es, die Diffusionsverluste zu eliminieren. Die Verluste durch unelastische Stöße werden zur Ausbeutebestimmung benutzt. Man kann mit dieser Methode die Gesamtausbeute messen, d. h. die Wahrscheinlichkeit, daß bei einem Stoß irgendein Quantenübergang angeregt wird.

Die Methode soll nun im einzelnen diskutiert werden. Der Messung sind die folgenden Größen zugänglich: Der auf den Auffänger gelangende Strom  $A$ , der auf dem inneren Zylinder und auf den Wänden des Stoßraumes aufgefangene Strom  $E$ , die Beschleunigungsspannung  $V$  und die Gegenspannung  $U$ , sowie der Druck  $p$  des Gases. Die Emission  $E$  ist ein Maß für den in den Stoßraum eintretenden Strom, denn dieser ist  $E$  proportional, wenn  $E$  groß ist gegen  $A$ , und solange nicht durch Stöße im Beschleunigungsfelde wesentliche Störungen auftreten. Da die Diffusion der Elektronen von ihrer Zahl unabhängig ist, solange sie keine Raumladungen verursachen, wird der Quotient  $A/E$  bei kleinen Strömen unabhängig von  $E$  sein. Der „reduzierte Auffängerstrom“  $A/E$  ist also unabhängig von der Emission des Glühdrahts in jedem Gas durch die drei Größen  $U$ ,  $V$  und  $p$  eindeutig bestimmt. In den Auswertungen wurde daher nur  $A/E$  verwendet und einfach als Auffängerstrom  $I$  bezeichnet. Läßt man nun den Druck vorläufig konstant, so wird der Auffängerstrom allgemein durch eine Fläche über der  $UV$ -Ebene dargestellt. Die Kurven  $V = \text{constans}$  auf dieser Fläche sind die Gegenspannungskurven, wie sie Seiler gemessen hat. Doch ist bei Seiler für jede Kurve ein Faktor unbestimmt, da er auf die Messung der Emission verzichten konnte. Die Kurven  $U = 0$  sind Stromspannungs-

kurven, wie sie in früheren Arbeiten häufig gemessen wurden<sup>1)</sup>. Die Differenzen der Kurven  $U = 0$  und  $U$  gleich einem kleinen Voltwert (z. B. 0,2 Volt) hat Hertz<sup>2)</sup> zur genauen Festlegung von kritischen Potentialen verwandt.

Zur Diskussion der Stromfläche beginnen wir mit den Gegenspannungskurven, deren Eigenschaften schon von Harries, Ramien und Seiler ausführlich behandelt worden sind. Vorläufig soll nur von solchen Gegenspannungskurven die Rede sein, die von Elektronen einheitlicher Energie gebildet werden. Die charakteristische Form dieser Kurven entsteht durch die Richtungsverteilung der ins Gegenfeld eintretenden Elektronen und wird durch verschiedene Faktoren modifiziert. Diese Faktoren sind vor allem die Behinderung der verschiedenen Elektronenrichtungen durch das Netz, die Krümmung der Elektronenbahnen vor dem Netz durch den Durchgriff des Gegenfeldes und die Störung durch Stöße im Gegenfeld. Eine Berechnung der Form von Gegenspannungskurven mit Berücksichtigung der verschiedenen Faktoren läßt sich nicht durchführen; doch konnte schon Harries zeigen, daß die Gegenspannungskurven in verschiedenen Gasen und bei verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten „ähnlich“ sind, wenn nur die freie Weglänge gleich ist. Auch bei verschiedener freier Weglänge bleibt die Ähnlichkeit angenähert erhalten. „Ähnlich“ bedeutet, daß zwei Kurven verschiedener Elektronenenergie durch affine Verzerrung ineinander übergeführt werden können. Es ist also

$$i/i_0 = f\left(\frac{U}{V}\right),$$

wenn  $i_0$  den Auffängerstrom bei der Gegenspannung Null bedeutet. Eine kleine Störung dieser Ähnlichkeit kann dadurch eintreten, daß sich während des Abbremsens die freie Weglänge verschieden ändert. Wesentlich ist eine weitere Störung, die bei größeren Elektronengeschwindigkeiten auftritt, nämlich die Störung durch Reflexionen am Auffänger. Dadurch können Änderungen bis zu 20 % entstehen; vor allem werden die Werte bei kleinen Gegenspannungen stark beeinflusst. Die von Seiler benutzte Auswertungsmethode würde dann Fehler bis zu 50 % ergeben.

In Fig. 2 ist als Beispiel eine experimentell gemessene Gegenspannungskurve abgebildet. Die Kurve ist in Helium aufgenommen, die Elektronengeschwindigkeit war 17,5 e-Volt; es treten also noch keine unelastischen Stöße auf.

<sup>1)</sup> Z. B. E. G. Dymond, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 291, 1925.

— <sup>2)</sup> G. Hertz, ZS. f. Phys. **18**, 307, 1923.



Bisher war nur der Fall betrachtet worden, daß Elektronen einheitlicher Geschwindigkeit ins Gegenfeld eintreten. Finden im Stoßraum auch unelastische Stöße statt, so werden auch langsamere Elektronen ins Gegenfeld

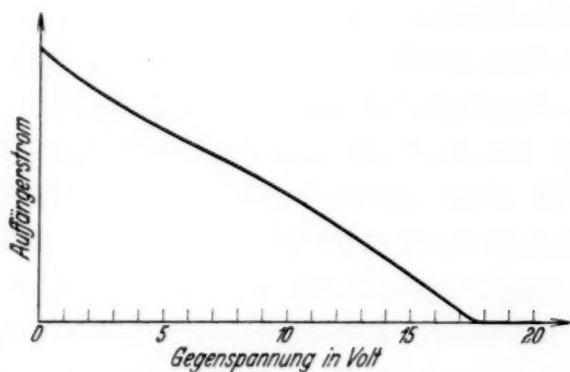


Fig. 2. Gegenspannungskurve in Helium bei 17,5 e-Volt.

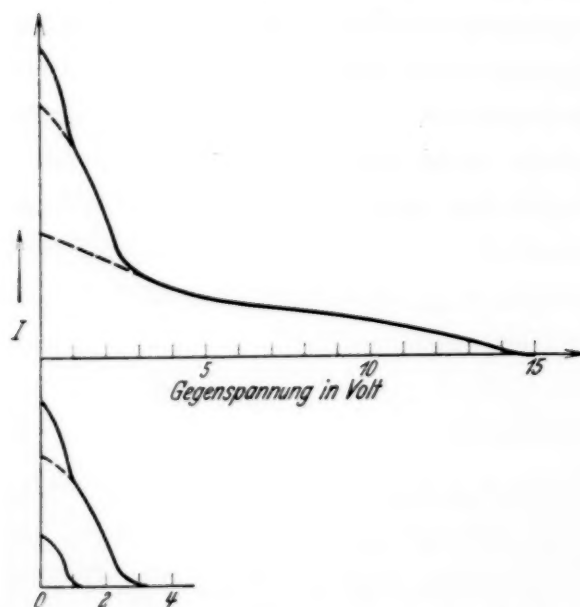


Fig. 3. Gegenspannungskurve in Argon bei 14,0 e-Volt.

eintreten. Es entsteht eine zusammengesetzte Gegenspannungskurve. Sie ist einfach die Summe der Gegenspannungskurven der verschiedenen Komponenten, und zwar in dem Verhältnis, in dem sie sich im Stoßraum dicht vor dem Netz befinden. Fig. 3 zeigt eine solche zusammengesetzte Gegenspannungskurve, die in Argon bei 14,0 e-Volt aufgenommen ist. In der Figur ist auch die zeichnerische Trennung der drei Komponenten 14,0, 2,5 und 1,9 e-Volt ausgeführt. Nach dieser Methode hat Seiler seine Messungen in Quecksilber ausgewertet.

Die endliche Breite der Energieverteilung, die bisher nicht berücksichtigt war, äußert sich auch in einer Überlagerung verschiedener Gegenspannungskurven. Es ist leicht einzusehen, daß das nur am Ende der Kurven einen

wesentlichen Einfluß auf die Form hat. Anders ist das bei den Elektronen, die unelastisch gestoßen haben und deren Energie oft nicht mehr groß ist im Vergleich mit der Breite der Energieverteilung der Primärelektronen. Dann spielt auch der Verlauf der Anregungsfunktion für die Form eine Rolle. Davon wird später noch die Rede sein.

*Die Diffusionsvorgänge im Stoßraum. Bestimmung von Gesamtausbeuten aus Stromspannungskurven.* Um zu verstehen, warum z. B. bei der Gegenspannung Null der Auffängerstrom sich mit der Beschleunigungsspannung ändert, müssen wir den Diffusionsvorgang im Stoßraum etwas näher be-



trachten. Wir bedienen uns dabei der Diffusionstheorie von Hertz<sup>1)</sup>. Zur rechnerischen Behandlung nehmen wir an, daß der Einfluß der Seitenwände zu vernachlässigen ist; wir lassen sie also ins Unendliche rücken und betrachten den Fall zweier unendlich langer coaxialer Zylinder mit den Radien  $r_0$  (innerer Zylinder) und  $r_a$  (äußerer Zylinder). Ferner nehmen wir an, daß der ganze innere Zylinder Elektronen emittiert, nicht nur, wie es in Wirklichkeit der Fall ist, ein schmaler Schlitz auf diesem. Da die Diffusion der Elektronen unabhängig voneinander erfolgt, sind die beiden Fälle durchaus gleichwertig. Schließlich ist es für eine einfache Behandlung nötig, anzunehmen, daß die Elektronen vom inneren Zylinder nicht nur senkrecht, sondern nach allen möglichen Richtungen gleichmäßig ausgehen. Die daraus entstehenden Fehler sind in einer Arbeit von Bartels und Nordstrom<sup>2)</sup> ausführlich diskutiert worden. Sie sind klein, sobald die Stoßzahl groß genug ist.

Die Diffusionsgleichung für den vorliegenden Fall lautet:

$$i(r) = - \frac{v \lambda}{3} \frac{d\varrho}{dr},$$

$i$  ist die Stromdichte,  $\varrho$  die Ladungsdichte,  $v$  die Geschwindigkeit,  $\lambda$  die mittlere freie Weglänge der Elektronen,  $i_a$  der auf die Flächeneinheit des äußeren Zylinders auftreffende Strom. Die Kontinuitätsbedingung ist

$$ir = i_0 r_0 = i_a r_a.$$

Für die Ladungsdichte  $\varrho$  ergibt sich, wenn man berücksichtigt, daß am Auffänger, also für  $r = r_a$ , die Ladungsdichte Null sein muß

$$\varrho = \frac{3 i_a r_a}{\lambda v} \ln \frac{r_a}{r}.$$

Von den so im Stoßraum verteilten Elektronen gelangt nur ein Teil auf den äußeren Zylinder, der Rest diffundiert nach dem inneren Zylinder und geht für die Strommessung verloren. Der ursprünglich von 1 cm Länge des inneren Zylindermantels ausgehende Emissionsstrom ist also die Summe des auf die entsprechende Fläche des Auffängers gelangenden Stromes  $A$  und des Stromes der zurückdiffundierenden Elektronen  $I_r$ :

$$E = A + I_r = 2\pi i_a r_a + 2\pi i_r r_0.$$

Die Stromdichte der zurückdiffundierenden Elektronen ist:

$$i_r = \varrho_0 \bar{v},$$

<sup>1)</sup> G. Hertz, ZS. f. Phys. **32**, 298, 1925. — <sup>2)</sup> H. Bartels u. C. H. Nordstrom, ebenda **68**, 42, 1931.

wo  $\varrho_0$  die Ladungsdichte am inneren Zylinder und  $\bar{v}$  die mittlere Geschwindigkeitskomponente der auftreffenden Elektronen in der Richtung senkrecht zum Zylinder ist. Es ist

$$\bar{v} = \frac{v}{4\pi} \int_0^{\pi/2} 2\pi \sin \varphi \cos \varphi d\varphi = \frac{v}{2},$$

also

$$i_r = \frac{3 i_a r_a}{2 \lambda} \ln \frac{r_a}{r_0}$$

und

$$E = A \left( 1 + \frac{3 r_0}{2 \lambda} \ln \frac{r_a}{r_0} \right).$$

Wir bekommen also einen um so kleineren Auffängerstrom, je kleiner die freie Weglänge der Elektronen ist. Die so berechneten Verluste sind ziemlich groß; z. B. gelangt nach dieser Rechnung bei einer freien Weglänge von 1,5 mm nur noch der dritte Teil der Emission auf den Auffänger, wenn man die Zylinderradien der Meßanordnung einsetzt. Die wirklichen Verluste werden noch größer sein, weil auch noch an den Wänden und an dem nicht als Auffänger ausgebildeten Teil des äußeren Zylinders druckabhängige Verluste auftreten. Fig. 4 zeigt den experimentell aufgenommenen Gang

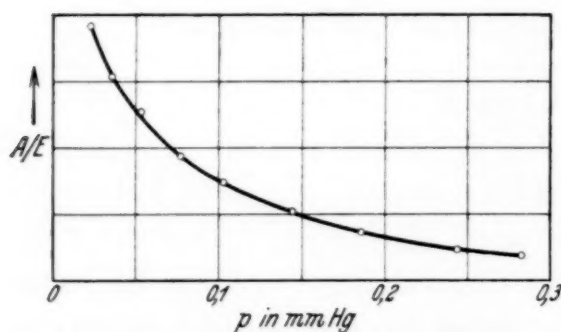


Fig. 4. Abhängigkeit des Auffängerstroms vom Druck. Argon bei 10 e-Volt.

des Auffängerstroms mit dem Druck, wie er bei Elektronen von 10,5 e-Volt in Argon auftritt.

Nun ist ohne weiteres verständlich, warum bei Stromspannungskurven der Strom nicht konstant ist. Fig. 5 zeigt oben eine Kurve für  $U = 0$  in He bei 0,326 mm Druck. Solange keine unelastischen Stöße

auftreten, also bis etwa 19 e-Volt, ist der Stromverlauf durch die mit der Elektronen geschwindigkeit sich ändernde freie Weglänge zu erklären. Oberhalb 19 e-Volt überlagert sich die Diffusion schneller und langsamer Elektronen. Da die langsamen Elektronen erst im Stoßraum durch die unelastischen Stöße entstehen, werden bei ihnen die Verluste anderen Gesetzen gehorchen als denen der Primärelektronen, außer in dem einfachsten Falle, daß die

freien Weglängen in beiden Fällen die gleichen sind. Es wird also nicht möglich sein, auch bei bekannter Ausbeute an unelastischen Stößen den Verlauf der Kurve quantitativ vorherzusagen, und ebensowenig, aus dem gemessenen Verlauf die Ausbeute zu bestimmen. Anders wird dies, wenn wir Stromspannungskurven bei solchen Gegenspannungen betrachten, bei denen nur noch schnelle Elektronen den Auffänger erreichen können. Wir werden dabei zweckmäßig die Gegenspannung gleich einem konstanten Bruchteil der Beschleunigungsspannung wählen, wobei der Faktor so gewählt werden muß, daß bei der größten in der Messung vorkommenden Elektronenenergie die Gegenspannung noch ausreicht, um die schnellsten durch unelastische Stöße entstandenen Elektronen zurückzuhalten. Dadurch, daß wir  $U/V$  konstant halten, nützen wir die „Ähnlichkeit“ der Gegenspannungskurven aus. Auf diese Weise ist die untere Kurve der Fig. 5) erhalten. Unterhalb 19 e-Volt ist der Verlauf ähnlich der oberen Kurve mit Gegenspannung Null. Man kann sogar sagen, daß die Kurve  $U = V/3$  den Einfluß der freien Weglänge reiner zeigt, weil bei einer solchen Gegenspannung der Einfluß der störenden Reflexionen sich viel weniger bemerkbar macht.

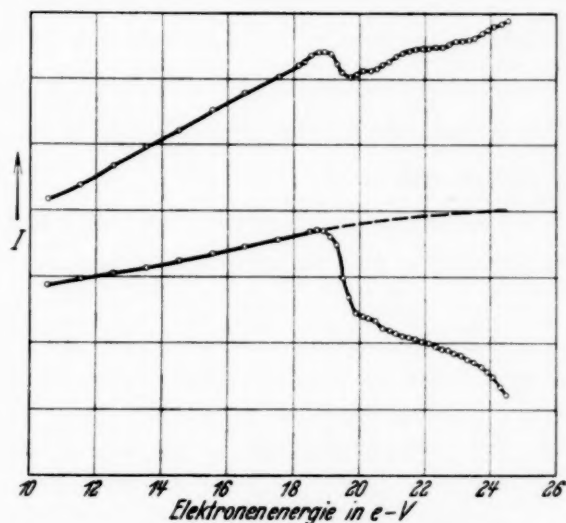


Fig. 5. Stromspannungskurven in Helium bei 0,326 mm Druck. Oben Gegenspannung  $U = 0$ , unten („Meßkurve“)  $U = V/3$ .

Gäbe es oberhalb 19 e-Volt keine unelastischen Stöße, so würde sich die Kurve in der gestrichelten Form fortsetzen. Diese ergibt sich mit Hilfe der Wirkungsquerschnittskurve von Helium entweder durch Fig. 4, oder durch direkte Extrapolation aus dem Verlauf unterhalb 19 e-Volt. Die Annahme bei dem letzteren Verfahren ist, daß man innerhalb des vorkommenden ziemlich kleinen Bereichs die Kurve in Fig. 4 durch eine Exponentialkurve annähern kann. Das ist in Wirklichkeit der Fall. Daher wurde dieses einfache Verfahren allgemein angewendet.

Der Abfall der experimentellen Werte gegenüber dieser „elastischen Kurve“ kann zur Ursache nur die Verminderung der Zahl der schnellen Elektronen durch unelastische Stöße haben. Ist der Strom ohne unelastische Stöße  $I_{el}$ , so bleibt davon nach  $n$  Stößen noch der Strom  $I_{el}e^{-\eta n}$  übrig. Dabei ist  $\eta$  die Wahrscheinlichkeit, daß bei einem Stoß ein

unelastischer Übergang stattfindet, also die Gesamtausbeute beim Einzelstoß. Diese Gesamtausbeute folgt also durch die einfache Beziehung

$$\ln I_{\text{el}} - \ln I = \eta n$$

direkt aus  $I$ ,  $I_{\text{el}}$  und der Stoßzahl  $n$ . Dieses Auswertungsverfahren zeichnet sich durch große prinzipielle Einfachheit aus und wurde mit sehr gutem Erfolge angewendet. Sein besonderer Vorteil ist der, daß es den Verlauf der Gesamtausbeute mit großer Genauigkeit liefert. Der kleine Buckel in der Fig. 5 bei etwa 20,7 e-Volt ist z. B. bestimmt reell und tritt in allen Kurven auf.

Um einen Begriff von der Genauigkeit der Absolutwerte zu geben, ist in Fig. 6 für ein Beispiel der Gang von  $\eta n$  mit der Stoßzahl gegeben. Die

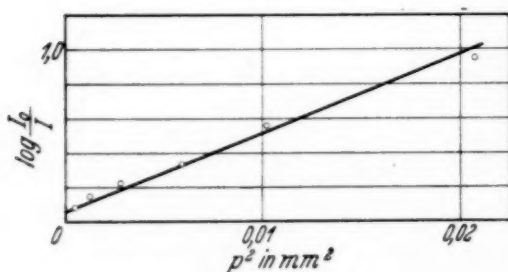


Fig. 6. Ausbeuten als Funktion des Quadrats des Drucks. Argon 12,5 e-Volt.

Steigung der Kurve bedeutet (in der Figur bis auf einen Faktor) die Anregungswahrscheinlichkeit  $\eta$ . Die bei kleinen Stoßzahlen auftretenden Abweichungen sind wohl systematischen Fehlern in der Legung der „elastischen Kurven“ zuzuschreiben, die sich bei kleinen Ausbeuten besonders auswirken. Bei größeren Ausbeuten geht dieser Fehler allmählich nur noch

proportional ein. Daß die Gerade nicht durch Null geht, ist nicht unzulässig, da auch der Nullpunkt durch einen Fehler der elastischen Kurve beeinflusst wird. Der Fehler von  $\eta$ , also der Steigung der durchgelegten Geraden, dürfte etwa 10% betragen. Dazu kommt noch der mittlere Fehler der Stoßzahlbestimmung.

*Bemerkungen zur Stoßzahl.* Harries und Hertz<sup>1)</sup> haben aus der Hertzschen Diffusionstheorie für langsame Elektronen die Zahl der Stöße, die Elektronen bekannter freier Weglänge zwischen zwei coaxialen, unendlich langen Zylindern ausführen, berechnet. Die Formel lautet:

$$n = \frac{3}{4} \frac{r_a^2}{\lambda^2} \left( 1 + \frac{r_0^2}{r_a^2} - \frac{1 - \frac{r_0^2}{r_a^2}}{\ln \frac{r_a}{r_0}} \right).$$

In diese Formel gehen die Hauptvoraussetzungen der Diffusionstheorie mit ein. Die erste ist die, daß die Apparatdimensionen groß sein müssen gegen

<sup>1)</sup> W. Harries u. G. Hertz, ZS. f. Phys. **46**, 177, 1927.



die freie Weglänge der Elektronen. Zweitens ist angenommen, daß die Streuwahrscheinlichkeit beim Einzelstoß für alle Winkel gleich ist, d. h. daß die Atome wie elastische Kugeln reflektieren.

Die Abweichungen, die bei kleinen Drucken durch die erste Annahme entstehen, haben Bartels und Nordstrom<sup>1)</sup> für den einfachen Fall zweier ebener Platten diskutiert. Übernimmt man diese Betrachtungen auf den vorliegenden Fall, so ergibt sich, daß bis zu etwa zehn Stößen herab der Fehler nicht größer sein wird als 15 %. Die Stoßzahlen erscheinen stets zu groß. Meist wurden bei den Messungen wesentlich höhere Stoßzahlen verwendet, und so dürfte der Fehler nie größer als 10 % sein.

Wir diskutieren nun die zweite Annahme. Die Winkelverteilung ist bei den hier behandelten drei Gasen untersucht<sup>2)</sup> und

zeigt keine Gleichverteilung der Streuwinkel. Um dennoch die Diffusionstheorie anwenden zu können, führt man statt des Wirkungsquerschnitts den sogenannten Diffusionsquerschnitt ein. Der Wirkungsquerschnitt  $Q_w$  ist die Summe der wirksamen Querschnitte aller Atome in 1 cm<sup>3</sup> bei 1 mm Hg und 0° C. Die freie Weglänge ist

$$\lambda_w = \frac{1}{Q_w \cdot p}.$$

Nun denkt man sich die Atome des Gases ersetzt durch solche, die Gleichverteilung nach dem Stoß ergeben und fragt nach der freien Weglänge  $\lambda_d$ , die die Elektronen nun haben müßten, um die gleiche Diffusion, also die gleiche Dichteverteilung und Wanderungsgeschwindigkeit zu ergeben wie im wirklichen Falle. Dann ist der Diffusionsquerschnitt

$$Q_d = Q_w \frac{\lambda_w}{\lambda_d}.$$

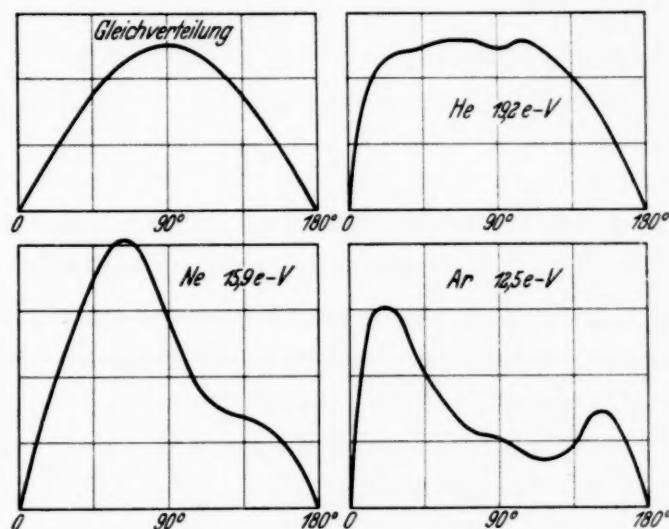


Fig. 7. Winkelverteilung bei der Elektronenstreuung. Die Ordinaten geben Elektronenmengen pro Zonenwinkel. Der Fall der Gleichverteilung der Winkel nach dem Stoß ist zum Vergleich links oben dargestellt.

<sup>1)</sup> H. Bartels u. C. H. Nordstrom, ZS. f. Phys. **68**, 42, 1931. —

<sup>2)</sup> C. Ramsauer u. R. Kollath, Ann. d. Phys. **12**, 529, 1932.

In den Messungen von Townsend und Bailey<sup>1)</sup> werden die Diffusionsquerschnitte in Edelgasen bestimmt. Doch ist die Auswertung der Messungen sehr kompliziert, so daß die Werte heute noch nicht als sicher bezeichnet werden können. Aussichtsreicher ist der Versuch, den Diffusionsquerschnitt aus den besser bekannten Wirkungsquerschnitten und den Winkelverteilungen zu berechnen. Didlaukis<sup>2)</sup> und Kollath<sup>3)</sup> haben solche Berechnungen ausgeführt. Zur Berechnung von Wanderungsgeschwindigkeiten reduzierten sie die gemessene Streuwinkelverteilung auf Gleichverteilung. Das Ergebnis ist: Für die Diffusion ist der Wirkungsquerschnitt durch den Diffusionsquerschnitt zu ersetzen und es ist

$$Q_d = Q_w (1 - P).$$

Dabei ist  $P$  der Quotient des mittleren Geschwindigkeitsvektors nach dem Stoß durch die Geschwindigkeit vor dem Stoß. Im Falle der Gleichverteilung ist  $P$  gleich Null, bei Vorwärtsstreuung ist es positiv, bei Rückwärtsstreuung negativ. Allgemein bestimmt sich  $P$  aus der Winkelverteilung  $w(\vartheta)$  durch die Formel

$$P = \frac{\int_0^\pi w(\vartheta) \cos \vartheta \, d\vartheta}{\int_0^\pi w(\vartheta) \, d\vartheta}.$$

Fig. 7 zeigt die in Frage kommenden Winkelverteilungen nach Ramsauer und Kollath. Führt man mit ihnen die Umrechnung der Wirkungsquerschnitte auf Diffusionsquerschnitte aus, so ergibt sich:

$$\text{He bei 19,2 e-Volt: } Q_d = 0,880 Q_w$$

$$\text{Ne bei 15,9 e-Volt: } Q_d = 0,815 Q_w$$

$$\text{Ar bei 12,5 e-Volt: } Q_d = 0,745 Q_w$$

Aus den eigenen Messungen ergibt sich ein Vergleich der Diffusionsquerschnitte bei den drei untersuchten Gasen, wenigstens im Gebiet rein elastischer Stöße. Der Vergleich beruht auf der Bemerkung, daß in allen Gasen die Auffängerströme dann gleich sein werden, wenn das Produkt Diffusionsquerschnitt mal Druck gleich ist. Dann ist nämlich die Diffusion gleich, also auch die Verluste am inneren Zylinder. Zeichnet man also den Auffängerstrom als Funktion des Druckes für irgendeine Geschwindigkeit bei allen drei Gasen, so werden sich diese drei Kurven durch Multi-

<sup>1)</sup> J. S. Townsend u. V. H. Bailey, Phil. Mag. **42**, 873, 1921; **43**, 93, 127, 1922; **44**, 1033, 1922; **46**, 657, 1923. — <sup>2)</sup> R. Kollath, Ann. d. Phys. **15**, 485, 1932. — <sup>3)</sup> M. Didlaukis, ZS. f. Phys. **77**, 352, 1932.

plikationen der Abszissen mit bestimmten Faktoren ineinander überführen lassen. Diese Faktoren geben gerade die Verhältnisse der Diffusionsquerschnitte bei diesen Geschwindigkeiten an. Die Methode ist von Hertz<sup>1)</sup> angegeben und auf Ar und Ne angewandt worden. Sie wird unsicher, wenn die Elektronengeschwindigkeiten zu verschieden werden. Bei ungefähr gleichen Geschwindigkeiten dagegen ist sie sehr zuverlässig und gibt die Verhältnisse der Diffusionsquerschnitte mit einer Genauigkeit, die nicht kleiner ist als die der Wirkungsquerschnittsmessungen. Bei den eigenen Messungen ergab sich: Diffusionsquerschnitt von He (18 e-Volt) : Ne (15 e-Volt) : Ar (10 e-Volt) = 0,222 : 0,229 : 1,00.

Der Fehler dürfte wenige Prozent betragen. Berechnet man andererseits die Diffusionsquerschnitte mit Hilfe der Wirkungsquerschnitte von Ramsauer<sup>2)</sup> und der oben berechneten Zahlenwerte von  $1 - P$ , so ergibt sich Übereinstimmung außer im Falle des Ar. Tatsächlich zeigen die verschiedenen Messungen des Wirkungsquerschnitts in Argon ziemlich große Unterschiede und der von Ramsauer gemessene Verlauf ist gerade der höchste. Nimmt man statt dessen einen etwas tieferen Verlauf, der sich dem Mittel aller Messungen annähert, so verschwindet die Diskrepanz.

Berechnen wir nun die freie Weglänge in der Stoßzahlformel mit den Diffusionsquerschnitten und mit Hilfe der so erhaltenen Stoßzahlen die Ausbeuten  $\eta$ , so erhalten wir die Anregungswahrscheinlichkeit, bezogen auf den Diffusionsquerschnitt. (Die Anregungswahrscheinlichkeit ist ja als das Verhältnis des Anregungsquerschnitts zum Stoßquerschnitt aufzufassen). Wir wollen aber die Ausbeute auf den Wirkungsquerschnitt beziehen, der allein einen unmittelbar anschaulichen Sinn hat, und müssen deshalb die  $\eta$ -Werte noch mit  $Q_w/Q_a$  multiplizieren. Am besten nehmen wir diese Korrektur gleich in die Stoßzahlformel hinein, die damit direkt die Zahl der wirklichen Stöße angibt. Sie lautet dann:

$$n = \frac{3}{4} Q_w^2 (1 - P) p^2 \left( 1 + \frac{r_0^2}{r_a^2} - \frac{1 - \frac{r_0^2}{r_a^2}}{\ln \frac{r_a}{r_0}} \right) r_a^2.$$

Mit den Daten der Apparatur wird damit

$$n = 3,06 Q_w^2 (1 - P) p^2.$$

Für  $1 - P$  wurden jeweils für ein Gas konstante Werte angenommen, also die aus den Winkelverteilungen Fig. 7 ermittelten eingesetzt. In dem

<sup>1)</sup> G. Hertz, Physica **2**, 87, 1922; Proc. Amsterdam **25**, 90, 1922. —

<sup>2)</sup> C. Ramsauer, Jahrb. d. Radiol. **19**, 345, 1922.

kleinen Meßbereich, den die Untersuchungen umfassen, ist das sicher berechtigt. Die größte Unsicherheit der Stoßzahlbestimmung liegt in der Diskrepanz der von verschiedenen Autoren gemessenen  $WQ$ -Werte, die oft um 20% abweichen. Da die Wirkungsquerschnitte in die Ergebnisse quadratisch eingehen, sind in Fig. 12 die Wirkungsquerschnittskurven, die in dieser Arbeit verwendet wurden, zusammengestellt. Sie entsprechen den Messungen von Ramsauer, nur ist Ramsauers Kurve für Argon um den Faktor 0,81 erniedrigt.

*Bestimmung von Gesamtausbeuten aus dem Ionenstrom.* Die Bestimmung von Gesamtausbeuten aus der Betrachtung der schnellen Elektronen findet ihre Grenze oberhalb der Ionisierungsspannung. Die durch Elektronenstoß gebildeten Ionen diffundieren im Stoßraum, und werden zum Teil den Auffänger erreichen, da das Gegenfeld für sie als Zugfeld wirkt. Wegen des Durchgriffs des Gegenfeldes durch das Netz wird die Zahl der zur Messung kommenden Ionen eine Funktion der Gegenspannung sein. Je größer die Gegenspannung, um so größer wird der Ionenstrom. Außerdem könnte der Ionenstrom und auch sein Verlauf mit der Gegenspannung eine Funktion des im Stoßraum herrschenden Druckes sein. So lange die Gegenspannung nicht groß genug ist, um alle Elektronen zurückzuhalten, kann der Ionenstrom nicht allein gemessen werden. Versuche, den Elektronenstrom durch Vergleichsmessungen zu eliminieren, führten zu einer angenäherten Bestimmung des Ionenstroms, waren aber für die Auswertung zu ungenau. Es ist daher nötig, oberhalb der Ionisierungsspannung nach neuen Methoden der Ausbeutebestimmung zu suchen. Eine solche ergibt sich glücklicherweise gerade aus dem Ionenstrom, wenn man dessen Abhängigkeit von der Stoßzahl der Elektronen betrachtet. Setzt sich die Gesamtausbeute  $\eta$  zusammen aus der Wahrscheinlichkeit für Anregung  $\alpha$  und der für Ionisierung  $\beta$ , so ist die Zahl der wirksamen Stöße  $n_{\text{unel}}$

$$n_{\text{unel}} = \text{constans } (1 - e^{-(\alpha + \beta)n}).$$

Dann ist aber auch die Zahl der gebildeten Ionen proportional dieser Funktion, denn die wirksamen Stöße teilen sich entsprechend den Anteilen  $\alpha$  und  $\beta$  in anregende und ionisierende Stöße. Also ist der Ionenstrom

$$J = J_s (1 - e^{-\eta n}).$$

$J_s$  ist der Sättigungsstrom, dem der Ionenstrom mit wachsendem Druck zustrebt. Die Ausbeute wird also

$$\eta = \frac{1}{n} \ln (I_0 - I).$$



In Fig. 8 ist der Verlauf des Ionenstroms bei 18,5 e-Volt in Argon als Funktion der Stoßzahl aufgetragen. Die Gegenspannung war bei allen Ionenstrommessungen 30 Volt. Die eingezeichnete Kurve ist die zugehörige berechnete.

Die Meßpunkte fügen sich dem berechneten Verlauf gut ein und zeigen nur unregelmäßige Streuungen. Insbesondere treten im Gebiet des Sättigungsstroms keine systematischen Abweichungen von dem konstanten Wert auf.

Dies ist, über Fig. 8 hinausgehend, bis zu  $p^2 = 0,06$  verfolgt. Daraus folgt, daß die Verluste an Ionen bei der Diffusion vom Druck recht unabhängig sind. Die Erklärung liegt darin, daß man für die Ionen überhaupt sehr kleine Verluste erwarten wird. Da ihre kinetische Energie sehr klein ist,

spielen der Durchgriff des Gegenfeldes und die kleinen Raumladungsfelder, die durch die Elektronen gebildet werden, für sie schon eine Rolle. Diese Felder werden eine Rückdiffusion nach dem inneren Zylinder verhindern, und so werden die Verluste vermieden, die bei den Elektronen eine so große Rolle spielen. Verluste durch Rekombination im Stoßraum kommen auch nicht in Betracht, da die langsamen negativen Partner fehlen. So bleibt nur ein Verlust an der Außenwand des Stoßraumes und am Netz. Aber dieser wird nicht sehr vom Druck abhängen, und konstante Verluste beeinflussen die Ergebnisse nicht.

Die Genauigkeit der Methode ist etwa gleich groß einzuschätzen wie die der ersten. Doch erfordert ihre Anwendung Messungen bei verschiedenen Drucken und vor allem gibt sie den Verlauf nicht genauer als die Absolutwerte. Es wurde daher für die Bestimmung der Ausbeuten im Ionisierungsgebiet eine Verbindung der beiden Methoden verwendet (s. Fig. 9): Bei einer Spannung (der höchsten, bis zu der die Messung ging) wurde nach der Ionenmethode die Ausbeute bestimmt. Der daraus sich ergebende Wert des Stromes der schnellen Elektronen für einen bestimmten Druck wurde berechnet und in die entsprechende Meßkurve eingetragen. Damit gelang es, unter Verwendung der Kurve des Ionenstroms bei demselben Druck, die

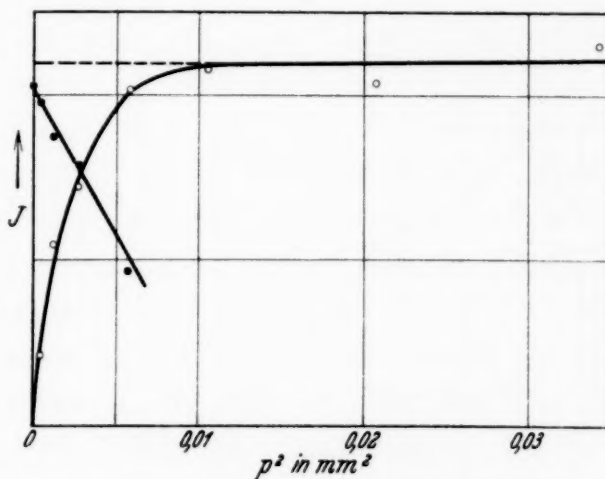


Fig. 8. Verlauf des Ionenstroms mit dem Quadrat des Drucks. Die Gerade ist die Funktion.  $\log J_0 - \log (J_0 - J)$ .

störenden Ionen in der Meßkurve zu eliminieren und nun die Ausbeuten nach der ersten Methode zu bestimmen. Solange man den Bereich der Messungen nicht zu groß macht, ist dies die beste Methode der Auswertung.

*Bestimmung von Einzelausbeuten.* Die Gesamtausbeuten, wie sie sich bisher ergaben, sind die Summe der Anregungsfunktionen der einzelnen Terme. Zur Bestimmung von Anregungsfunktionen der Terme ist also eine

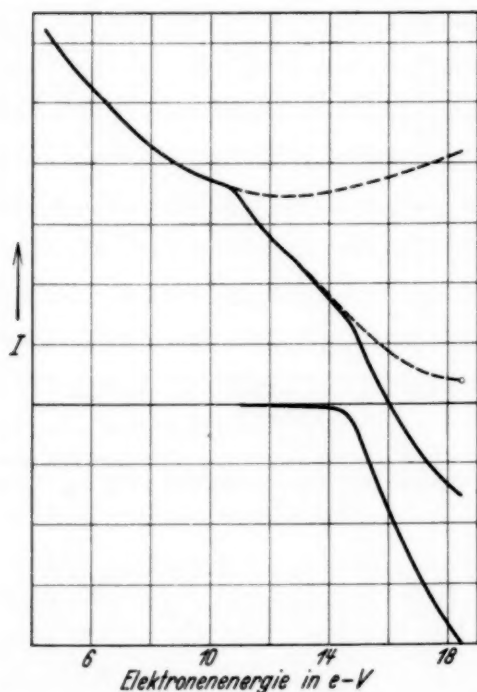


Fig. 9. Auswertungsbeispiel. Argon 0,077 mm Druck. Ausgezogen: Oben „Meßkurve“ bei  $U = 1/3$ , unten Ionenstromkurve bei  $U = 30$  Volt. Gestrichelt: oben „elastische Kurve“, unten Verlauf der Meßkurve ohne Ionen.

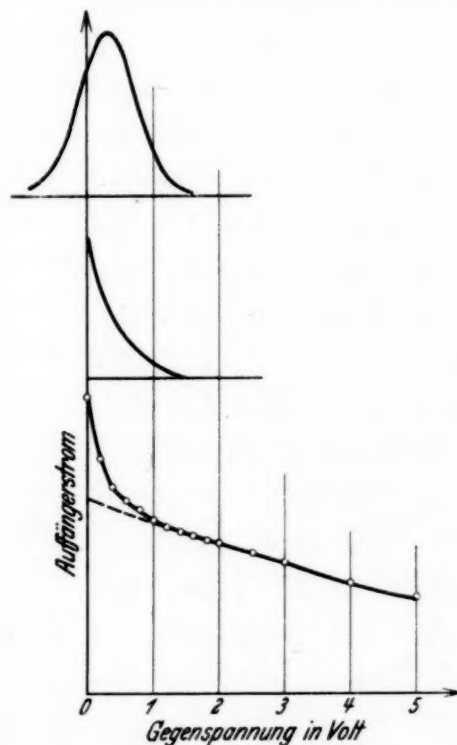


Fig. 10. Elimination der Energieverteilung der Primärelektronen.

Aufteilung der Gesamtausbeuten nötig. Diese Aufteilung kann nur mit Hilfe von Gegenspannungskurven geschehen. Eine Gegenspannungskurve ist zusammengesetzt aus den Gegenspannungskurven der einzelnen Geschwindigkeitsgruppen, die den Auffänger erreichen. Man kann daraus feststellen, wieviel Elektronen jeder Geschwindigkeitsgruppe den Auffänger erreicht haben. Nehmen wir als Beispiel eine Gegenspannungskurve in Argon bei 14 e-Volt, s. Fig. 3, so haben wir drei Gruppen: die der schnellen Elektronen von 14 e-Volt, eine Gruppe, die 11,5 e-Volt verloren hat und eine, die 13,1 e-Volt verloren hat. Die Figur zeigt, daß das Verhältnis der zweiten zur dritten Gruppe etwa 2,3 : 1 ist. Wenn die beiden Gruppen unter denselben Bedingungen im Stoßraum diffundiert sind, so folgt daraus, daß sie sich auch in demselben Verhältnis in die Gesamtausbeute teilen.

Darüber hinaus liefern die Gegenspannungskurven auch noch Aussagen über feinere Einzelheiten der Anregungsfunktionen einzelner Terme, die in der Gesamtausbeute durch die Geschwindigkeitsverteilung der Primärelektronen undeutlich werden. Ein Beispiel gibt Fig. 10 an Helium bei 20,0 e-Volt. Gezeichnet ist der Anfang der Gegenspannungskurve; der Strom der langsamen Elektronen, die einen Energieverlust von 19,7 e-Volt erlitten haben, ist von dem der „elastischen“ abgetrennt. Darübergezeichnet ist die Energieverteilung der Primärelektronen, verschoben um 19,7 e-Volt. Man erhält sie durch Differentiation von Gegenspannungskurven im Vakuum (siehe z. B. die Arbeit von Ramien). Man sieht, daß die Elektronen der Geschwindigkeitsverteilungskurve, die rechts von der  $I$ -Achse liegen, instande sind, 19,7 Volt abzugeben. Nach dem unelastischen Stoß haben sie noch die Voltgeschwindigkeit übrig, die durch ihre Abszisse angegeben ist. Würde die Anregungswahrscheinlichkeit bei 19,7 e-Volt plötzlich einsetzen und ein Stück weit konstant sein, so müßte der unelastische Teil der Gegenspannungskurve etwa so aussehen, wie es in der Mitte der Figur gezeichnet ist. Die wirkliche Gegenspannungskurve weicht davon ab. Man sieht, daß ihr unelastischer Teil mehr von ganz langsamen Elektronen bis 0,4 Volt gebildet wird als von schnelleren. Daraus folgt, daß die Anregungswahrscheinlichkeit 0,4 e-Volt über der Anregungsspannung wesentlich größer ist als bei höheren Geschwindigkeiten. Durch die Verfolgung der Gegenspannungskurven mit wachsender Beschleunigungsspannung (die Gegenspannungskurven wurden immer in Abständen von 0,2 e-Volt aufgenommen) ergeben sich stetig Kontrollen für solche Schlüsse, so daß sich besonders für den Anfang der Anregungsfunktionen sichere Angaben machen lassen.

Die Genauigkeit der aus Gegenspannungskurven hergeleiteten Angaben ist sehr verschieden und von vielen Faktoren abhängig. Zunächst werden die Anteile der verschiedenen Gruppen langsamer Elektronen gefälscht, wenn sie verschiedene freie Weglängen haben. Man kann versuchen, mit Hilfe der Stromspannungskurven und der bekannten freien Weglängen diese Fälschung wenigstens approximativ zu eliminieren, und das ist bei der Auswertung auch geschehen. Ferner werden durch kleine Raumladungen sehr leicht die ganz langsamen Elektronen behindert. Durch solche Faktoren wird die Genauigkeit gegenüber der der Gesamtausbeuten herabgesetzt.

Eine weitere Störung, die sich vor allem in den Messungen in Helium bemerkbar macht, ist die mangelnde Ähnlichkeit der Gegenspannungskurven bei verschiedenen Geschwindigkeiten und die dadurch verursachte Ungenauigkeit der Trennung. Diese Störung ist besonders groß, wenn die

Elektronen nach dem unelastischen Stoß noch eine gewisse Geschwindigkeit besitzen. Dann ist sowohl der Nachweis allein weniger sicher (die Neigungsänderung der Gegenspannungskurve ist um so kleiner, je größer die Energie

der langsamen Elektronen, bei gleichbleibender Zahl) und der Fehler durch falsche Extrapolation wird größer.

Wenn verschiedene Anregungsstufen nahe beieinander liegen, macht die Trennung oft Schwierigkeiten, besonders da die Gegenspannungskurven der einzelnen Anteile bei den kleinen Geschwindigkeiten keineswegs mehr ähnlich, sondern durch die Energieverteilung der Primärelektronen und durch die Form der Anregungsfunktionen beeinflusst sind. Der kleinste Abstand von Anregungsstufen, der sich noch einigermaßen trennen läßt, scheint 0,7 e-Volt zu sein. Im übrigen macht auch diese Unsicherheit bei größeren Geschwindigkeiten sich am meisten bemerkbar.

Nachdem alle Nachteile und Fehlermöglichkeiten der Gegenspannungskurvenmethode aufgezählt sind, ist es vielleicht nicht unnötig, auf einen Um-

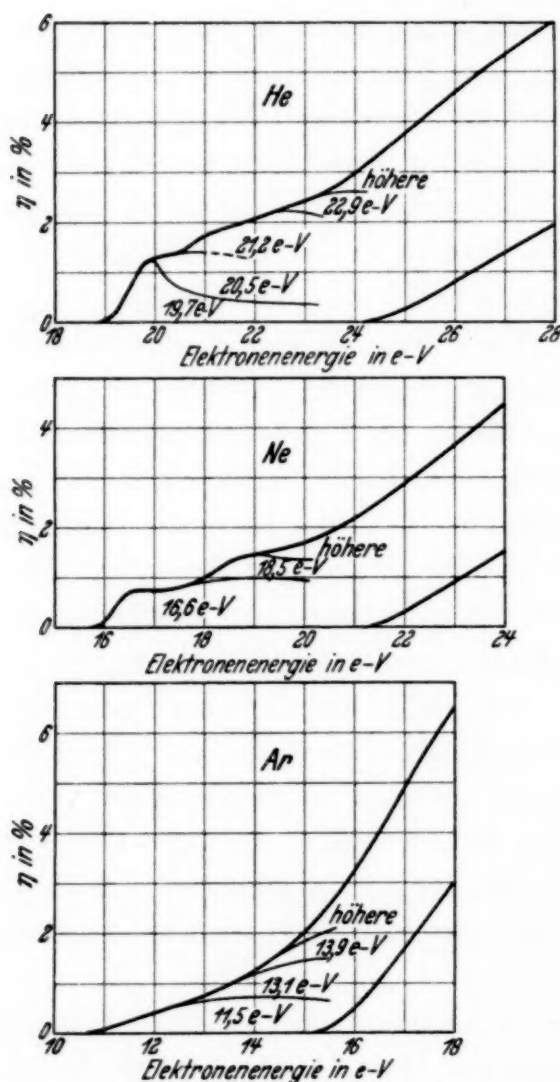


Fig. 11. Gesamtausbeute und Anregung einzelner Termgruppen in He, Ne und Ar. Rechts Ionisierungsausbeuten nach Smith.

stand hinzuweisen, der die Auswertung sehr erleichtert, ja oft erst ermöglicht hat. Aus der Betrachtung einer Gegenspannungskurve allein wäre die Ausbeuteverteilung oft sehr schwer oder gar nicht abzuleiten. Da jedoch Gegenspannungskurven in Abständen von 0,2 Volt der Beschleunigungsspannung vorlagen, wobei wegen der Breite der Energieverteilung immer eine stark nach den nächsten übergriff, ergab sich immer wieder eine neue Prüfung der gewonnenen Aufschlüsse. Außerdem wurden zur Auswertung bei allen Gasen mindestens zwei Sätze von Auf-



nahmen verwendet, deren Auswertung zeitlich weit auseinanderlag. Diese Sätze ergaben übereinstimmend die später zu besprechenden Ergebnisse. Es wurden nur solche aufgenommen, bei denen die oben besprochenen Mängel sicher nicht zu übermäßigen Fehlern Anlaß geben konnten. Die Genauigkeit wird mit etwa 50% nicht überschätzt sein.

*Ergebnisse und Diskussion.* Fig. 11 zeigt (Kurven links) die Resultate über die Gesamtausbeute, d. h. die Summe der Anregungsfunktionen aller Terme und der Ionisierungsausbeute beim Einzelstoß. (Über die Aufteilung

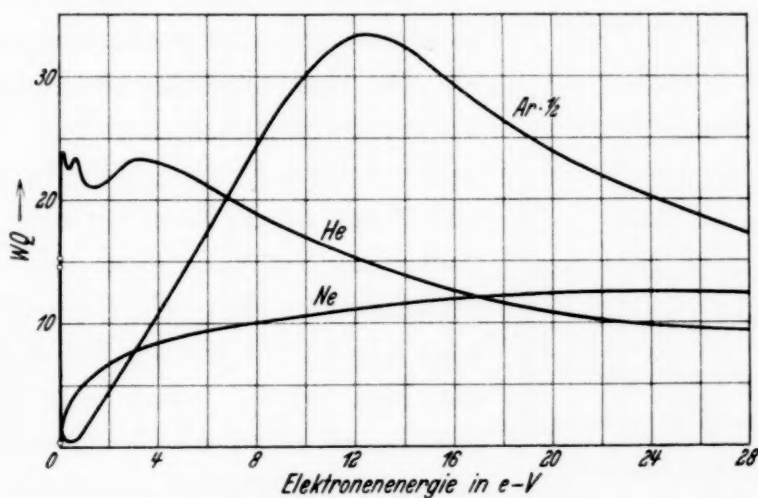


Fig. 12. Die verwendeten Wirkungsquerschnitte.

der Ausbeute in der Fig. 11 siehe später.) Für die Stoßquerschnitte wurden die in Fig. 12 gezeigten Wirkungsquerschnitte verwendet.

Die Geschwindigkeitsverteilung der Primärelektronen hatte bei den Messungen eine Halbwertsbreite von 1,0 e-Volt. Diese Verteilung ist in den Kurven nicht eliminiert worden, um die Genauigkeit nicht herabzusetzen. Der mittlere Fehler der Ausbeuten ist etwa 20%, bezogen auf die Wirkungsquerschnitte der Fig. 15.

Die Ausbeute setzt in He und Ne bei der Resonanzspannung sehr steil ein, um dann langsam, mit Buckeln bei den kritischen Potentialen, weiterzusteigen. Argon dagegen zeigt einen gleichmäßigen Anstieg, in dem keine deutlichen Buckel nachzuweisen sind. Die absolute Ausbeute der Gesamtanregung nimmt von He zu Ar ab. Daraus folgt für die Anregungsfunktionen einzelner Terme eine noch stärkere Abnahme; denn die Zahl der Terme nimmt von He nach Ar zu.

Über der Ionisierungsspannung setzt in den drei Gasen ein stärkerer Anstieg ein. Eine exakte Trennung von Anregungs- und Ionisierungsausbeuten konnte in dieser Arbeit nicht vorgenommen werden. Daher sind in den Figuren die Ionisierungswahrscheinlichkeiten nach den Messungen

von Smith<sup>1)</sup> mit eingezeichnet, deren Genauigkeit ähnlich oder größer als die der vorliegenden Messungen sein dürfte. Smith gibt Ionen pro cm Weg und mm Druck an. Seine Werte sind mit Hilfe der Wirkungsquerschnittskurven in Fig. 12 auf Stoßausbeuten umgerechnet.

Die mitgeteilten Messungen geben die bisher noch fehlenden Daten für die Berechnung der Diffusion von Elektronen im elektrischen Felde. Man könnte z. B. die mittlere Energie der Elektronen im homogenen Feld berechnen, ebenso die Wanderungsgeschwindigkeit. Zusammen mit den

Messungen von Smith müßte sich eine Bestimmung der Ionisierungszahlen  $\alpha$  ergeben.

Die Ergebnisse, die für die Anregungswahrscheinlichkeiten einzelner Terme erhalten werden konnten, sind in den Fig. 11 und 13 enthalten. Zunächst zeigt Fig. 11 die Aufteilung der Gesamtausbeute auf die verschiedenen Anteile in He, Ne und Ar. Ferner zeigt Fig. 13 für He und Ne die Resultate, die man erhält, wenn man bei Spannungskurven die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen eliminiert. Alle diese Ergebnisse, besonders die der Fig. 13, sind wesentlich ungenauer als die Gesamtausbeuten bestimmt. Z. B. kann bei Ar (Fig. 11) nicht entschieden werden, ob die Anregungsfunktion des kleinsten Sprunges 11,5 e-Volt in dem untersuchten Gebiet ein Maximum hat oder immer langsam ansteigt. In Fig. 13 können die ausgezogenen Teile um einen Faktor 2 falsch sein, die gestrichelten sind noch weniger sicher.

Die auffallendsten Ergebnisse sind die Maxima, die in He und Ne stets einige Zehntel Volt über der Anregungsspannung auftreten. Bei Ne sind immer mehrere

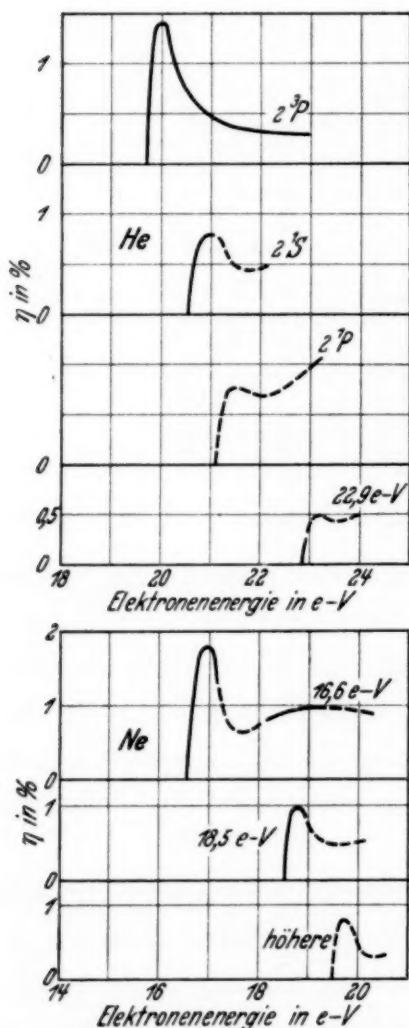


Fig. 13. Anregungsfunktionen einzelner Terme und Termgruppen in He und Ne.

Terme ungetrennt zusammengefaßt, und man kann nicht schließen, ob alle diese Maxima haben. Bei He dagegen sind wenigstens die ersten Terme einigermaßen getrennt und das Maximum tritt bei allen auf. Sehr störend ist allerdings bei 20,5 e-Volt ( $2^1S$ ) und 21,2 e-Volt ( $2^1P$ ),

<sup>1)</sup> P. T. Smith, Phys. Rev. **36**, 1293, 1930.

daß der dazwischenliegende Term  $2^3P$  (20,8 e-Volt) wohl auch angeregt wird und nicht von den anderen getrennt werden kann.

Es gibt noch zwei Mittel, das Auftreten sehr langsamer Elektronen nachzuweisen. Beide sind früher häufig angewandt worden, um kritische Potentiale zu erkennen. Das eine ist die Aufnahme von Stromspannungskurven bei der Gegenspannung Null. Sind kleine Raumladungen im Stoßraum vorhanden, so wird sich das Auftreten sehr langsamer Elektronen in einem Absinken der Kurve bemerkbar machen. (Dies gilt bei Helium, wo die freie Weglänge langsamer Elektronen etwas kleiner ist als die der schnellen. Bei Argon herrschen andere Verhältnisse.) Die in dieser Arbeit aufgenommenen Stromspannungskurven zeigen ein sehr deutliches Absinken bei 19,7, 20,6

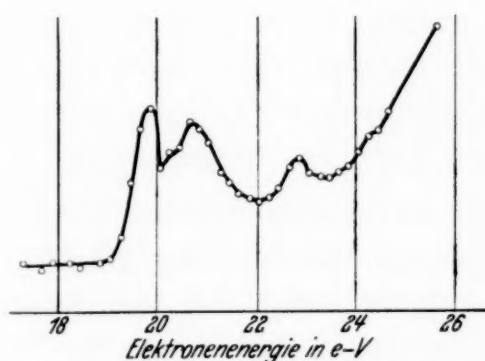


Fig. 14. Hertz'sche Differenzkurve in Helium bei 0,326 mm Druck.

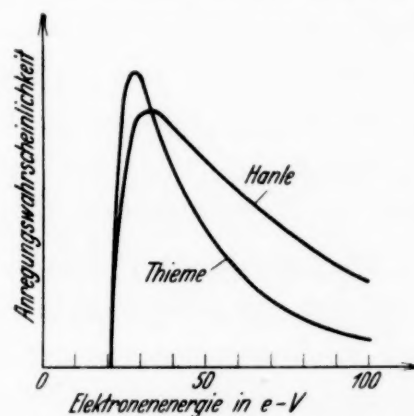


Fig. 15. Anregungsfunktion der Linie 3888 Å ( $2^3S - 3^3P$ ) in He nach den Messungen von Hanle und Thieme. Ordinaten nicht vergleichbar!

und 22,8 e-Volt, nicht dagegen bei 21,2 e-Volt. Zu ähnlichen Resultaten kommen z. B. Franck und Knipping<sup>1)</sup>. Die zweite Methode, die von Hertz<sup>2)</sup> stammt, mißt im Prinzip die Steigung der Gegenspannungskurven im Nullpunkt. Diese Steigung ist im wesentlichen bestimmt durch die Zahl der auftretenden langsamen Elektronen. Die von Hertz veröffentlichte Kurve zeigt kein Maximum bei 21,2 e-Volt. Allerdings bricht sie gerade an dieser Stelle ab. Später hat Sponer<sup>3)</sup> eine Kurve veröffentlicht, die den Sprung bei 21,2 e-Volt sehr deutlich zeigt. Es besteht jedoch bei ihren Messungen die Möglichkeit, daß sie durch Raumladungen beeinflusst sind. Wenn die ganz langsamen Elektronen durch Raumladung zurückgehalten werden, so werden die etwas schnelleren Elektronen die Form der Kurve bestimmen. So kann man erklären, daß in der Sponerschen Kurve der Sprung 21,2 e-Volt sich so deutlich markiert. In der vorliegenden Arbeit

<sup>1)</sup> J. Franck u. P. Knipping, ZS. f. Phys. **1**, 320, 1920. — <sup>2)</sup> G. Hertz, ebenda **18**, 307, 1923. — <sup>3)</sup> H. Sponer, ebenda **18**, 249, 1923.

wurden ebenfalls solche Kurven gemessen unter Bedingungen, die sicher wenig von Raumladungen beeinflusst waren, und es ergaben sich stets langsame Elektronen bei 19,7, 20,5, 20,8 und 22,8 e-Volt. Die Sprünge 20,5 und 20,8 e-Volt waren nicht immer getrennt; 20,8 war stärker. Fig. 14 gibt ein Beispiel einer solchen Kurve.

Danach scheint es, daß die Anregungsfunktion von 19,7 und 20,8 e-Volt ein starkes, 20,5 e-Volt ein schwächeres und 21,2 e-Volt gar kein Maximum in der unmittelbaren Nähe der Anregungsspannung haben. Es ergibt sich somit folgendes Bild für die Anregungsfunktionen der Heliumterme in der Nähe der kritischen Potentiale:

Die Ausbeute des optisch erlaubten Übergangs  $1^1S - 2^1P$  (21,2 e-Volt) steigt von der Einsatzspannung gleichmäßig an und übertrifft nach ein paar Volt die der anderen Terme. Aus anderen Versuchen<sup>1)</sup> ergibt sich, daß bei höheren Spannungen (etwa 40 Volt) die Serie  $1P$  fast ausschließlich angeregt wird. Vielleicht gibt es ein kleines Maximum der Ausbeute zwischen Null und 1 Volt über dem Einsatz, doch ist dies nicht wahrscheinlich.

Der Übergang  $1^1S - 2^1S$  (20,5 e-Volt), der der Anregung einer Quadrupolschwingung entspricht, hat ein Maximum der Ausbeute innerhalb 1 Volt über der Anregungsspannung. Über den weiteren Verlauf läßt sich aus den Messungen nichts sagen. Nach anderen Messungen wird er bei 40 e-Volt noch schwach angeregt.

Der Interkombinationssprung  $1^1S - 2^2S$  (19,7 e-Volt) hat ein scharfes Maximum der Ausbeute, etwa 0,4 Volt über der Anregungsspannung und einen darauffolgenden steilen Abfall. Bei höheren Geschwindigkeiten wird dieser Sprung nicht mehr angeregt. Der Übergang  $1^1S - 2^2P$  (20,8 e-Volt) scheint sich ganz ähnlich zu verhalten wie der vorige. Auch seine Anregung wird schon wenige Volt über der kritischen Spannung sehr schwach.

Für die höheren Serienglieder wird man Anregungsfunktionen erwarten können, die den beschriebenen entsprechen. Die Anregungswahrscheinlichkeit dürfte von jedem Serienglied zum nächsten auf weniger als die Hälfte sinken; das kann aus den Messungen optischer Anregungsfunktionen<sup>2)</sup> geschlossen werden.

Das Auftreten eines Maximums der Ausbeute in der Nähe der Anregungsspannung ist mit elektrischen Methoden schon öfter beobachtet worden. Sponer<sup>3)</sup> stellt bei der Messung der Ausbeute in Quecksilber fest, daß der metastabile Übergang  $1^1S_0 - 2^3P_3$  ein sehr schmales Maximum

<sup>1)</sup> Z. B.: J. H. Mc Millen, Phys. Rev. **36**, 1034, 1930. — <sup>2)</sup> Z. B.: O. Thieme, ZS. f. Phys. **78**, 412, 1932. — <sup>3)</sup> H. Sponer, ebenda **7**, 185, 1921.



habe. Dymond<sup>1)</sup> hat die Anregungsfunktion von  $1^1S - 2^3S$  (19,7 e-Volt) in Helium gemessen und findet ein ganz ähnliches Maximum, wie es hier festgestellt wurde. Allerdings berechnet er die Größenordnung der Ausbeute etwa zehnmal kleiner. Das ist unschwer zu erklären. Dymond hat ziemlich hohe Drucke und Stoßzahlen verwendet. Dabei spielt die in dieser Arbeit festgestellte Behinderung der langsamen Elektronen wegen ihrer kleineren freien Weglänge eine große Rolle, besonders da wegen der Form des Stoßraumes die Verluste von vornherein groß sein mußten. Außerdem hat Dymond nicht sehr niedere Ströme verwandt, so daß wohl auch kleine Raumladungen mitgewirkt haben, die Verluste an langsamen Elektronen zu vergrößern.

Seiler (l. c.) hat bei dem Übergang  $1^1S_0 - 2^1P_1$  (6,7 e-Volt) in Quecksilber ein sehr schmales Maximum bei der Anregungsspannung gefunden. Daß die Anregung von metastabilen Zuständen schmale Maxima bei der kritischen Spannung haben wird, ist in der Literatur verschiedentlich ausgesprochen<sup>2)</sup>. Auch bei Molekülen wird Ähnliches erwartet. Durch die Überlagerung der Anregung verschiedener Schwingungsniveaus wird man eine etwas größere Breite bekommen. Eine Bestätigung erhalten Maier-Leibnitz und Sponer<sup>3)</sup> beim Studium der Anregung des Interkombinationsübergangs  $X^1\Sigma_g \rightarrow A^3\Sigma_u$  in Stickstoff.

Bei den Untersuchungen mit optischem Nachweis der Anregung kann man keine solchen Ergebnisse erwarten. Denn um zu meßbaren Lichtintensitäten zu kommen, muß man mit relativ hohen Stromstärken arbeiten, so daß Raumladungen unvermeidlich sind. Außerdem ist dann die Anfangsverteilung der Elektronenenergie recht breit. Wie leicht die Ergebnisse gerade am Anfang der Anregungsfunktionen durch solche Effekte beeinflusst werden, zeigt Fig. 15. Die eine Kurve ist von Hanle<sup>4)</sup> aufgenommen, die zweite mit einer sehr ähnlichen, nur etwas verbesserten Apparatur von Thieme<sup>5)</sup>.

Als einziger hatte Michels<sup>6)</sup> aus der Untersuchung optischer Anregungsfunktionen in Helium ähnliche Maxima bei allen Termen dicht über der Anregungsspannung erhalten. Er erhält die Maxima durch eine rechnerische Korrektur, die er an seinen Ergebnissen anbringt, um die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen zu eliminieren. Seine Resultate waren jedoch stark angezweifelt worden, vor allem wegen der Art der Auswertung. Un-

<sup>1)</sup> E. G. Dymond, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 291, 1925. — <sup>2)</sup> Siehe z. B. J. Franck u. P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße.

— <sup>3)</sup> H. Maier-Leibnitz u. H. Sponer, ZS. f. Phys. **89**, 431, 1934. —

<sup>4)</sup> W. Hanle, ebenda **56**, 94, 1929. — <sup>5)</sup> O. Thieme, ebenda **78**, 412, 1932.

— <sup>6)</sup> W. C. Michels, Phys. Rev. **36**, 1362, 1930.

zweifelhaft sind nur die Maxima bei den Triplets, die auch bei den unkorrigierten Kurven auftreten. Allerdings kann man aus diesen über ihre Lage nicht mehr aussagen, als bei den anderen optischen Messungen.

Ein Vergleich dieser Resultate mit der Theorie ist nicht möglich, da alle bisherigen Rechnungen in solcher Nähe der Anregungsspannung sehr unsicher sind. Zur Deutung ist man also auf mehr oder weniger rohe Betrachtungen angewiesen, wie sie z. B. von Seiler gemacht sind. Insbesondere wird man die steilen Maxima bei den Interkombinationsübergängen durch einen Austauscheffekt erklären. Eine Anregung dieser Terme ist nur möglich, wenn das stoßende Elektron mit dem Atomelektron ausgetauscht wird. Dieser Austausch ist aber um so wahrscheinlicher, je näher die Geschwindigkeit des Elektrons bei der Anregungsspannung liegt, und nimmt mit steigender Elektronengeschwindigkeit sehr rasch ab.

Der Übergang  $1^1S - 2^1S$  entspricht klassisch der Anregung von Quadrupolschwingungen. Dazu bedarf es einer Störung des Elektronensystems, die um so eher wirksam sein wird, je größer die Dauer der Einwirkung des stoßenden Elektrons ist. Die Stoßzeit sinkt aber mit wachsender Elektronengeschwindigkeit, und deshalb kann man erwarten, daß auch dieser Übergang bei kleinen Geschwindigkeiten ein Maximum der Ausbeute hat. Der optisch erlaubte Übergang  $1^1S - 1^1P$  wird bei hohen Geschwindigkeiten durch einfache Erregung von Dipolschwingungen angeregt. Man wird also einen allnählichen Anstieg mit der Geschwindigkeit verstehen können. Doch ist nicht ohne weiteres einzusehen, warum bei diesem Übergang nicht auch ein Austauscheffekt bei kleinen Geschwindigkeiten sich bemerkbar machen sollte. Man hat es eben in Wirklichkeit nicht mit einer einfachen Überlagerung verschiedener Anregungsprozesse zu tun, sondern mit einem Interferenzvorgang. So ist es sehr schwer, irgendwelche theoretischen Aussagen über die Größe der Effekte unter verschiedenen Umständen zu machen.

*Nachtrag.* In einer kürzlich erschienenen Arbeit berichtet Löhner<sup>1)</sup> über Ergebnisse, die er mit einer anderen Methode erhalten hat. Seine Methode gestattet eine viel bessere Trennung der Anregung einzelner Terme. Löhner hat in jedem Gas nur bei einer Elektronengeschwindigkeit gemessen, so daß über den Verlauf der Anregungsfunktionen nichts ausgesagt werden kann. Die Werte der Gesamtausbeute, die Löhner angibt, sind viel höher als die hier mitgeteilten. Eine Übereinstimmung ist jedoch gar nicht zu erwarten, denn Löhner betrachtet nur Elektronen, die um relativ kleine Winkel abgelenkt sind, während bei Vielfachstoß alle Winkel gleichmäßig erfaßt werden. Nun ist es eine bei höheren Geschwindigkeiten oft beobachtete

<sup>1)</sup> H. Löhner, Ann. d. Phys. **22**, 81, 1935.

Tatsache, daß die elastische Streuung viel gleichmäßiger ist als die unelastische. Die unelastische Streuung beschränkt sich viel mehr auf kleine Winkel. Wenn bei kleinen Geschwindigkeiten dasselbe der Fall ist, müssen die von Löhner gemessenen Ausbeuten größer sein als die hier angegebenen.

*Zusammenfassung.* Die Gesamtausbeute beim Stoß langsamer Elektronen in Helium, Neon und Argon wird mit Hilfe zweier Methoden bestimmt.

Erste Methode: Elektronen bekannter Geschwindigkeit treten in einen gaserfüllten feldfreien Stoßraum ein und diffundieren in diesem. Ein Teil von ihnen erreicht einen Auffänger. Durch geeignete Gegenspannungen zwischen Stoßraum und Auffänger wird erreicht, daß nur Elektronen, die keine Energie durch unelastische Stöße erlitten haben, den Auffänger erreichen können. Der Auffängerstrom wird also geschwächt a) dadurch, daß Elektronen durch seitliche und Rückdiffusion verloren gehen, b) durch unelastische Stöße. Die Verluste a) können durch Vergleichsmessungen unterhalb der Resonanzspannung bestimmt werden. Aus den Verlusten b) ergibt sich die Anregungswahrscheinlichkeit, wenn die Stoßzahl bekannt ist.

Zweite Methode: Über der Ionisierungsspannung treten im Stoßraum Ionen auf, die größtenteils den Auffänger erreichen und die Anwendung der ersten Methode unmöglich machen. Aus der Betrachtung des Ionenstroms allein (große Gegenspannung!) und seiner Abhängigkeit von der Elektronenstoßzahl läßt sich wieder die Ausbeute bestimmen.

Die so erhaltenen Resultate über Gesamtausbeuten sind weitgehend frei von systematischen Fehlern, die durch Elektronenreflexion an den Metallen, durch Einflüsse der Wirkungsquerschnittsanomalien, durch die Winkelverteilung bei der Streuung, durch kleine Raumladungen und ähnliches entstehen können. Die Genauigkeit ist etwa 20 %. Durch Hinzunahme der Messungen von Smith über Ionisierungswahrscheinlichkeit erhält man die Trennung von Anregungs- und Ionisierungsausbeute. Damit sind alle Daten zur Betrachtung der Bewegung langsamer Elektronen im elektrischen Felde in diesen Gasen bekannt.

Durch Betrachtung von Gegenspannungskurven in ähnlicher Weise, wie es z. B. Seiler getan hat, gelingt es, wenigstens eine teilweise und qualitative Aufteilung der Gesamtausbeute in die Anregungsfunktionen einzelner Terme zu erhalten (s. Fig. 13). Das wesentliche Ergebnis ist, daß man sehr häufig scharfe Maxima der Anregungsfunktionen in unmittelbarer Nähe der Einsatzspannung findet.

Die vorliegende Arbeit ist im II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt. Für ihre Anregung und dauernde Förderung möchte ich Herrn Professor Dr. J. Franck sehr herzlich danken. Den Assistenten des Instituts danke ich für manchen Rat.



## Über die Hyperfeinstruktur der Banden des Quecksilberhydrids. II.

Von S. Mrozowski in Warschau.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 5. April 1935.)

Es wurde die vor einigen Jahren vom Verfasser entdeckte komplexe Struktur der sichtbaren HgH-Bandenlinien bei verbesserten Beobachtungsbedingungen untersucht, wobei die Beobachtungen auf ultraviolette Banden ausgedehnt wurden. Es hat sich ergeben, daß im Bandensystem  $^2H \rightarrow ^2\Sigma$  die Bandenlinien eine vierfache Struktur haben, und daß die vier Komponenten den vier geradzahligigen Hg-Isotopen 204, 202, 200 und 198 zugeschrieben werden müssen. Im Falle des  $^2\Sigma^I \rightarrow ^2\Sigma$ -Bandensystems werden fünf angenähert äquidistante Komponenten beobachtet, wobei die fünfte Komponente an der Stelle des Quecksilberisotops 196 gelegen ist. Die Größe der Aufspaltungen gehorcht nicht den üblichen Isotopenformeln; nach Abziehen des Rotations- und Schwingungseffektes bleibt eine Isotopenverschiebung übrig, deren Größe von der Schwingungsquantenzahl des  $^2H$ -Zustandes unabhängig ist und für verschiedene Bandenlinien, die den Übergängen nach den Schwingungsniveaus 0, 1, 2 und 3 des unteren  $^2\Sigma$ -Zustandes entsprechen, eine monoton anwachsende Zahlenreihe darstellt. Die Intensitätsverhältnisse der Komponenten sind in beiden Bandensystemen verschieden und den Isotopenkonzentrationen nicht proportional, es treten sehr starke Abweichungen hervor, die nach der Meinung des Verfassers durch Aufspaltung der den ungeradzahligigen Hg-Isotopen 201 und 199 angehörenden Bandenlinien in mehrere Komponenten erklärt werden können.

Der Verfasser<sup>1)</sup> hat vor einigen Jahren die Struktur der Bandenlinien des Quecksilberhydrids mittels einer hochauflösenden Apparatur untersucht und gefunden, daß die Linien des Bandenzuges (0, 0), (0, 1), (0, 2) und (0, 3) des  $^2H_{1,2} \rightarrow ^2\Sigma$ -Teilsystems aus je vier äquidistanten Komponenten bestehen. Wegen der langen Expositionsdauer und der damit verbundenen Schwierigkeit der Aufrechterhaltung einer konstanten Temperatur der Lummer-Gehrckeschen Platten wurde die maximale Auflösungskraft nicht erreicht und die Komponentenabstände konnten nur mit relativ kleiner Genauigkeit ausgemessen werden. Es hat sich ergeben, daß die untersuchten Bandenlinien (es wurden der kleinen Dispersion des benutzten Glasspektrographen wegen nur die weiter von den Bandenkanten gelegenen Linien getrennt beobachtet) in allen vier Banden angenähert gleiche Aufspaltungen von ungefähr  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  haben. Da die absolute Größe und die Konstanz dieser Aufspaltungen dem Verfasser nicht in Übereinstimmung mit den üblichen bandenspektroskopischen Isotopenformeln zu sein schienen,

<sup>1)</sup> S. Mrozowski, ZS. f. Phys. **72**, 776, 1931 (I); vgl. auch Acta Physica Polonica **1**, 123, 1932.



wurde die Vermutung ausgesprochen, daß man es hier mit einer neuen Erscheinung zu tun habe, die ein Analogon zur in Atomspektren bekannten Hyperfeinstruktur wäre. Ohne eine endgültige Stellung einzunehmen, wurde darauf hingewiesen, daß die komplexe Struktur von der durch die Anwesenheit der magnetischen Momente des Protons und der Kerne der ungeradzahligten Quecksilberisotopen bedingten Aufspaltung der Bandenlinien, oder von der Verschiedenheit der elektrischen Beschaffenheit der Kerne der Hg-Isotopen (der in Atomspektren sogenannte elektrische Isotopenverschiebungseffekt) stammen kann.

Fast gleichzeitig (wahrscheinlich sogar etwas früher) hat auch Rydberg<sup>1)</sup> die komplexe Struktur der HgH-Bandenlinien festgestellt. Er hat die ultravioletten Banden (2, 1) und (3, 2) des  $^2\Pi_{1/2} \rightarrow ^2\Sigma$ -Teilsystems in der dritten Ordnung eines großen Gitters untersucht und gefunden, daß sämtliche Linien in vier Komponenten aufgespalten sind und daß die beobachteten Komponentenabstände mit den aus den üblichen Isotopenformeln berechneten übereinstimmen. Etwas später hat Hulthén<sup>2)</sup> in Anlehnung an eine Diskussion über die zu erwartende Größe der durch den Kernspin hervorgerufenen Aufspaltungen der Linien in Bandenspektren darauf hingewiesen, daß der Verfasser bei der Berechnung des Isotopieeffektes die übliche angenäherte Formel angewandt hatte. Wenn man die korrekte Birgesche Formel, die im Fall des wenig stabilen normalen  $^2\Sigma$ -Zustandes des HgH-Moleküls von der angenäherten Formel stark abweichende Resultate ergibt, verwendet, so findet man eine ganz vernünftige Übereinstimmung zwischen den Daten des Verfassers und den berechneten Aufspaltungswerten, so daß es nach der Meinung von Hulthén keine Notwendigkeit gäbe, die vom Verfasser gefundene komplexe Struktur der Linien des Bandenzuges (0, 0) . . . (0, 3) als eine neue bandenspektroskopische Erscheinung zu deuten.

Darauf hat der Verfasser erwidert<sup>3)</sup>, daß die Intensitätsverteilung in den einzelnen Liniengruppen stark von den Astonischen Isotopenkonzentrationen abweicht, so daß man trotz der Ergebnisse der Hulthénschen Rechnungen geneigt sein müsse, die komplexe Struktur der HgH-Bandenlinien als eine neue Erscheinung anzusehen. Da aber das Tatsachenmaterial zu spärlich und zu wenig genau war, um die Frage endgültig zu klären, mußte abgewartet werden, bis genauere Untersuchungen durchgeführt würden.

<sup>1)</sup> R. Rydberg, ZS. f. Phys. **73**, 74, 1931. — <sup>2)</sup> E. Hulthén, Nature **129**, 56, 1932. — <sup>3)</sup> S. Mrozowski, ebenda **129**, 399, 1932.

Inzwischen hat der Verfasser<sup>1)</sup> nach einer Hyperfeinstruktur im Bandenspektrum des OH-Moleküls gesucht und festgestellt, daß die Anwesenheit des Protonenspins keine beobachtbare ( $\geq 0,07 \text{ cm}^{-1}$ ) Aufspaltung ergibt. Daraus wurde geschlossen, daß im Fall der HgH-Banden die gefundene Komplexität der Linien nicht von dieser Ursache stammen konnte. Erst vor kurzem, als dank einer Unterstützung des Nationalkulturfonds dem Verfasser ein großer Spektrograph zur Verfügung gestellt wurde, konnten die Untersuchungen des HgH-Bandenspektrums wieder aufgenommen und bei verbesserten Beobachtungsbedingungen durchgeführt werden.

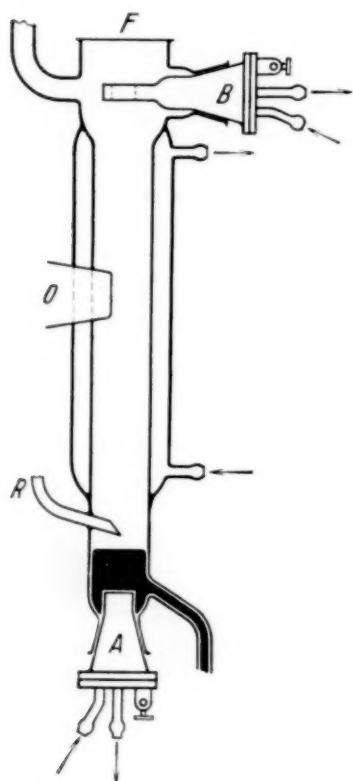


Fig. 1.

Als Lichtquelle wurde eine stark gekühlte Quecksilberbogenlampe angewendet, die seit langem vom Verfasser<sup>2)</sup> benutzt wurde. Sie ist in der Fig. 1 dargestellt, wo *A* und *B* eiserne wassergekühlte Elektroden bedeuten, die mittels Picein angekittet sind. Die übrigen Teile sind aus Quarz hergestellt, wobei ein Fenster *O* durch den Wassermantel hindurch in die Mitte des Bogens eingelassen ist. Das Ende des Rohres, in dem das Fenster *O* angebracht ist, ragt aus dem Wassermantel heraus und kann nach Bedarf an eine Vakuumapparatur angeschlossen werden. Die Elektrode *B* ist am Ende durchbohrt, um die Beobachtung des Bogens längs der Achse von oben durch das Fenster *F* zu ermöglichen. Das Fenster *F* wird elektrisch geheizt, um die Kondensation des Quecksilbers zu vermeiden; dazu ist zwar die Heizung

nicht unbedingt nötig, jedoch war es unbequem, nach einem entsprechenden Wasserstoffdruck, bei dem keine Kondensation eintritt, jedesmal zu suchen. Die Strömungsrichtung des Kühlwassers ist in der Fig. 1 durch Pfeile bezeichnet.

Wenn der Quecksilberbogen in einer Wasserstoffatmosphäre brennt, so emittiert nur der obere Teil des Bogens das HgH-Spektrum, weil der Wasserstoff vom unteren Teil des Bogens infolge des starken nach oben gerichteten Quecksilberdampfstromes weggepumpt wird. Um die volle Länge des Bogens auszunutzen und die Intensität des HgH-Spektrums zu

<sup>1)</sup> S. Mrozowski, Acta Physica Polonica **3**, 235, 1933. — <sup>2)</sup> S. Mrozowski, ebenda **3**, 447, 1934.

erhöhen, wurde oberhalb der Kathode ein Röhrchen *R* eingeführt, durch welches Wasserstoff in den Bogen eingelassen wurde. Es genügte, das Röhrchen mit dem oberen Teil des Bogens zu verbinden, um einen konstanten Kreislauf des Wasserstoffs zu erhalten; es war aber vorteilhafter, noch außer diesem Kreislauf langsam immer neuen Wasserstoff mittels eines geheizten Platinpalladiumröhrchens einzuführen und es langsam abzupumpen, weil dann das HgH-Spektrum mit größter Reinheit hervortrat. Der Bogen brannte bei ungefähr 3 Amp. Stromstärke; das HgH-Spektrum wird unter diesen Bedingungen sehr intensiv, die Erhöhung der Stromstärke vergrößert die Intensität der Quecksilberlinien, das HgH-Spektrum wird aber dabei fast gar nicht verstärkt.

Als hochauflösende Apparate wurden zwei Lummer-Gehrckesche Platten benutzt. Die Grobzerlegung des Spektrums geschah mittels eines mit besonders lichtstarker Optik ausgerüsteten großen Quarzspektrographen von Hilger (Large Interchangeable Spectrograph, 1,5 m Fokallänge). Es wurden Ilford Golden Iso Zenith-Platten benutzt. Die Aufnahmen dauerten etwa 15 Minuten und mehr, in keinem Fall aber überstieg die Expositionsdauer 45 Minuten. Wegen der kurzen Expositionsdauer bereitete die Erhaltung der Temperaturkonstanz der Lummer-Platten keine größeren Schwierigkeiten, so daß das theoretische Auflösungsvermögen erreicht wurde. Es wurden auch Aufnahmen mittels eines mit einer Al-Schicht bedeckten Fabry-Perot-Etalons von 7 mm und 16 mm Plattenabstand gemacht. In diesem Fall betrugen die Expositionszeiten einige Sekunden. Es hat sich dabei ergeben, daß nur im langwelligen Teil des HgH-Spektrums der dickere Fabry-Perot-Etalon der Lummer-Platte etwas überlegen ist.

Es wurden mehrere Banden des  $^2H \rightarrow ^2\Sigma$ -Systems und zwei Banden des  $^2\Sigma^1 \rightarrow ^2\Sigma$ -Systems analysiert. Im ganzen  $^2H \rightarrow ^2\Sigma$ -System haben alle Bandenlinien eine ähnliche Struktur: vier äquidistante Komponenten, von denen die zwei mittleren die stärksten, die langwelligste die schwächste ist. In den Fig. 2 und 3 sind zwei stark vergrößerte Ausschnitte der Originalaufnahme wiedergegeben. Die Fig. 2 stellt einen Teil der (0, 0)-Bande, die Fig. 3 den kurzwelligen Teil der (0, 2)-Bande des  $^2H_{1/2} \rightarrow ^2\Sigma$ -Teilsystems dar. Einige nichtüberlagernde Bandenlinien sind durch Pfeile markiert, die Linienbezeichnung ist den Arbeiten von Hulthén<sup>1)</sup> entnommen.

Da die Komponenten angenähert äquidistant sind, so wurden nur die Abstände der zwei stärksten mittleren Komponenten sorgfältig mittels eines Komparators ausgemessen, wobei die Messungen an einer Linie viel-

<sup>1)</sup> E. Hulthén, ZS. f. Phys. **32**, 32, 1925; **50**, 319, 1928.

fach wiederholt und die Ergebnisse gemittelt wurden. Daraus wurden bei Berücksichtigung der nach der Baeyerschen Formel berechneten Dispersion der Lummer-Platten die Komponentenabstände in Wellenzahlen berechnet.

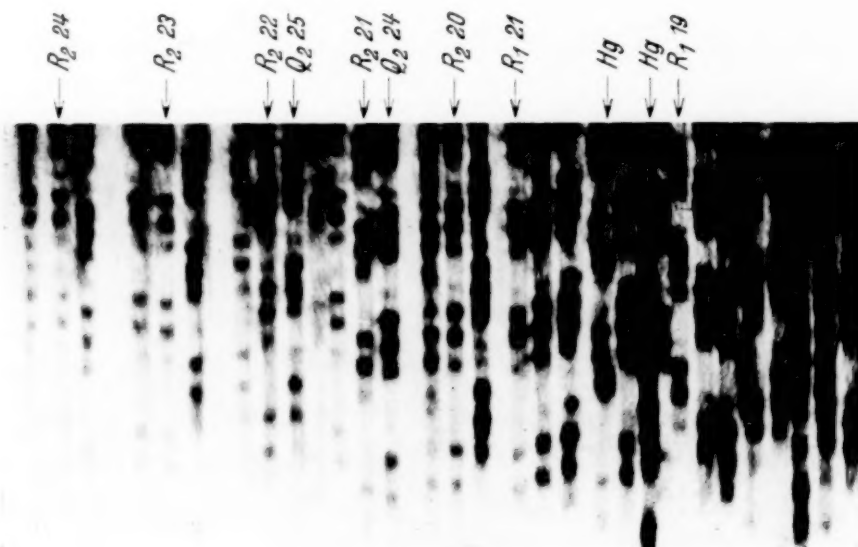


Fig. 2.

und in den Diagrammen Fig. 4 und 5 als Kreise eingetragen. Selbstverständlich wurden zu den Messungen solche Bandenlinien herangezogen, die nicht von anderen schwachen Bandenlinien überlagert sind. Für Aufspaltungen,

die kleiner als  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  sind, sind die Meßergebnisse im Fall der dünneren Lummer-Platte wenig genau, so daß sie nicht berücksichtigt wurden.

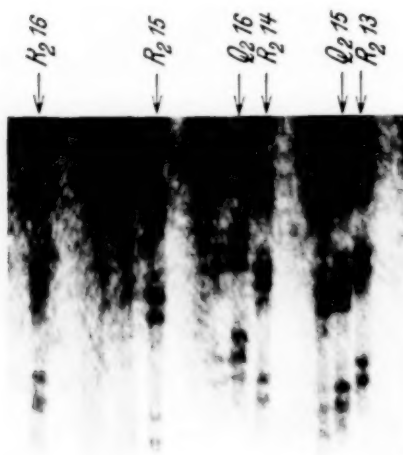


Fig. 3.

Die den vom Verfasser früher untersuchten Bandenlinien entsprechenden Aufspaltungswerte sind in Fig. 4 von gestrichelten Linien umgeben. Sie schwanken von  $0,082$  bis  $0,115 \text{ cm}^{-1}$ , und wenn man die kleine Genauigkeit der früheren Messungen des Verfassers (I) berücksichtigt, ist es leicht verständlich, warum eine angenäherte Konstanz der Aufspaltungen

gefunden wurde. Die Konstanz war aber, wie die genaueren Untersuchungen gezeigt haben, scheinbar.

Es ist aus den Diagrammen ersichtlich, daß die Aufspaltungen in jeder Bande in der Richtung nach kurzen Wellenlängen hin wachsen; der Zuwachs ist genau demjenigen gleich, den man aus der üblichen Isotopenformel



für den Rotationseffekt  $\Delta\nu = (q^2 - 1) \cdot \nu_{\text{rot}} = 2(q - 1) \cdot \nu_{\text{rot}}$  erhält, wenn man  $q$  für zwei Quecksilberisotope, die um zwei Einheiten verschiedene Massen haben, berechnet ( $q = 0,000025$ ). Die in Fig. 4 und 5 gezeichneten

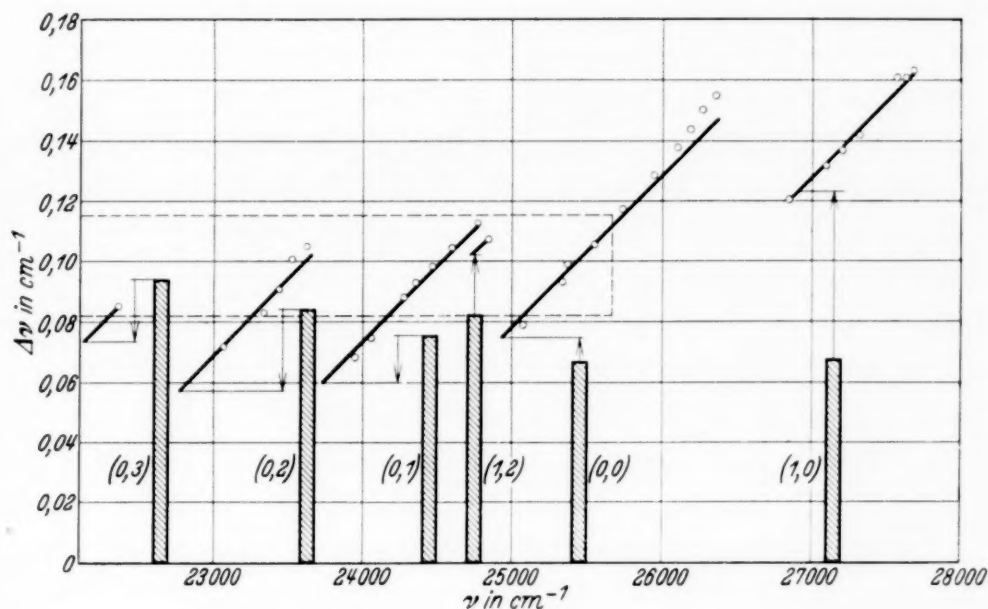


Fig. 4.

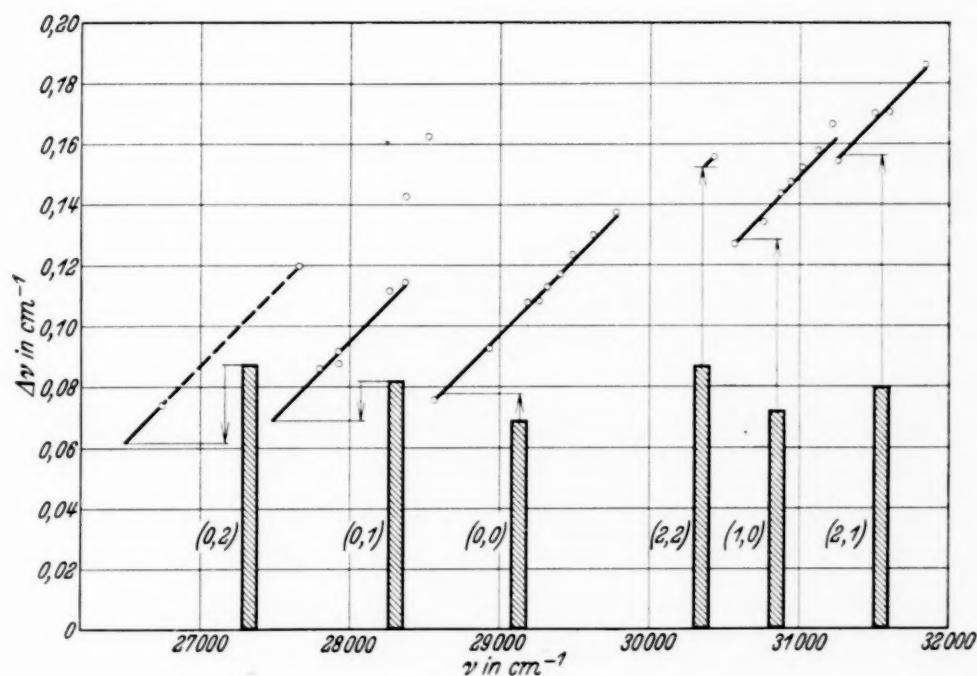


Fig. 5.

Geraden sind mit der entsprechenden Neigung eingetragen. Wenn man die in Fig. 6 dargestellten, von Aston gemessenen Konzentrationen der Quecksilberisotope betrachtet, so ist es völlig klar, daß die beiden stärksten Komponenten den Isotopen 202 und 200 zugeschrieben werden müssen. Die den

geradzahligen Hg-Isotopen entsprechenden Hg H-Bandenlinien müssen einfach sein, weil diese Quecksilberisotope keine Kernmomente haben<sup>1)</sup> und der Protonenspin keine Aufspaltung der Bandenlinien hervorrufen kann (s. oben).

In der Fig. 4 und 5 bemerkt man in mehreren Banden eine interessante Anomalie, die auf einer Abweichung der Meßwerte für größere Rotationsquantenzahlen von der Geraden nach höheren Wellenzahldifferenzen hin beruht. Ob dieser Anomalie eine reelle Existenz zuzuschreiben ist, ist schwer zu beantworten, weil die Messungen im Fall höherer Bandenlinien infolge der relativ kleinen Intensität dieser Linien auch weniger genau sind.

Da die Veränderlichkeit der Aufspaltungswerte innerhalb einer Bande als normaler Rotationsisotopieeffekt gedeutet werden kann, so kann die Rotationsaufspaltung abgezogen werden. Die Aufspaltungswerte, die nach der Subtraktion bleiben (horizontale ausgezogene Linien), können nicht als normale Schwingungsisotopieeffekte gedeutet werden. Man hat es also hier mit einer neuen Erscheinung zu tun, die Isotopenverschiebung genannt sei. Um die Größe der neuen Aufspaltung zu bestimmen, muß noch der normale Schwingungseffekt berücksichtigt werden. Die Schwingungsisotopieeffekte wurden mittels der Birgeschen Formel<sup>2)</sup> berechnet, indem für den  $2\Pi_{1/2}$ -Zustand  $x_e \omega_e = 40$  angenommen wurde. Die Glieder dritter Ordnung wurden nur für den  $2\Sigma$ -Zustand berücksichtigt, indem auf Grund der Hulthénschen Daten<sup>3)</sup>  $y_e \omega_e = -4$  berechnet wurde. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in  $\text{cm}^{-1}$  in der Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1.

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	$2\Pi_{1/2}$	$v'' \backslash v'$	0	1	2	$2\Pi_{1/2}$
0	0,0083	0,0552				0	0,0087	0,0562		
1	— 0,0154		0,071			1	— 0,0134		0,076	
2	— 0,0265	0,0202		0,091		2	— 0,0255		0,0655	
3	— 0,0208					$2\Sigma$				
$2\Sigma$										

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, weichen die erhaltenen Zahlenwerte von denen, die von Rydberg (l. c.) und Hulthén (l. c.) vor einigen Jahren angegeben worden sind, ab<sup>4)</sup>. Wenn man die Zahlenwerte der Tabelle 1 in

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. S. Mrozowski, Bull. Acad. Pol. 1931, S. 489; ZS. f. Phys. **78**, 826, 1932. — <sup>2)</sup> Siehe z. B. W. Jevons, Report on Band-Spectra of Diatomic Molecules, Cambridge 1932, Formel 126b, S. 213 und Tabelle der Bandenkonstanten. — <sup>3)</sup> E. Hulthén, ZS. f. Phys. **50**, 319, 1928. — <sup>4)</sup> Wie mir Herr Prof. E. Hulthén freundlicherweise berichtet hat, ist von ihm und von Herrn Rydberg ein Fehler bei der Berechnung des Schwingungseffektes gemacht worden.

den Diagrammen Fig. 4 und 5 berücksichtigt, so bleiben recht große Aufspaltungswerte (schraffierte Rechtecke) übrig, die von den üblichen Rotations- und Schwingungsisotopieformeln nicht wiedergegeben werden. Die erhaltenen Isotopenverschiebungen sind für verschiedene Banden in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

$v' \backslash v''$	0	1	$^2H_{1/2}$	$v' \backslash v''$	0	1	2	$^2H_{3/2}$
0	0,0665	0,0675		0	0,069	0,072		
1	0,0755			1	0,082		0,080	
2	0,084	0,082		2	0,0875		0,087	
3	0,094			$^2\Sigma$				
$^2\Sigma$								

Die Isotopenverschiebung ist innerhalb der Meßgenauigkeit von der Schwingungszahl des  $^2H$ -Zustandes unabhängig und wächst mit der Schwingungszahl des unteren  $^2\Sigma$ -Zustandes. Alle Isotopenverschiebungen scheinen für das  $^2H_{3/2} \rightarrow ^2\Sigma$ -Teilsystem ein wenig größer zu sein. Was den Zahlenwert für das höchste Schwingungsniveau des  $^2\Sigma$ -Zustandes betrifft, so ist er auf Grund der Ausmessung einer einzigen diffusen Linie ( $Q_2 8$ ) erhalten und kann deshalb keinen Anspruch auf Genauigkeit haben.

Es entsteht die Frage, was für eine Erscheinung die gefundene Isotopenverschiebung darstellt. Wie oben gesagt wurde, weisen die Ergebnisse der Messungen darauf hin, daß die vier äquidistanten Komponenten den vier geradzahlgigen Quecksilberisotopen zuzuschreiben sind. Warum die Intensitätsverteilung von den Isotopenkonzentrationen abweicht und welche Komponenten den ungeradzahlgigen Isotopen entsprechen, wird weiter unten ausführlich diskutiert werden. Es ist über die Atomspektren seit einigen Jahren bekannt, daß fast in allen Elementen verschiedene Isotope gegeneinander verschobene Linienspektren emittieren. Diese Verschiebung ist im Fall schwererer Elemente mit der Verschiedenheit der Struktur des die Kerne umgebenden elektrischen Feldes verbunden und wird deshalb elektrische Isotopenverschiebung genannt. Die Isotopenverschiebung ist in den Fällen beträchtlich, wo man es mit Termen, die  $s$ -Elektronen enthalten, zu tun hat, weil die  $s$ -Elektronen in der Nähe des Kernes verbleiben und die Unregelmäßigkeiten des Feldes auf sie am stärksten einwirken. So erreicht die Isotopenverschiebung in einigen Fällen recht große Werte, z. B. findet man im Fall der Quecksilberresonanzlinie  $2537 \text{ \AA}$  für die Isotope 202 und 200  $\Delta\nu = 0,16 \text{ cm}^{-1}$ . Da die im HgH-Spektrum gefundene Aufspaltung ungefähr zweimal kleiner ist, hat der Verfasser darauf hingewiesen (I), daß

man versuchen könnte, die neue bandenspektroskopische Erscheinung als eine analoge elektrische Isotopenverschiebung anzusehen. Dieser Anschauung stehen aber verschiedene Schwierigkeiten im Wege: erstens ist das äußere Elektron im unteren  $^2\Sigma$ -Zustand des  $\text{HgH}$ -Moleküls kein  $s$ -, sondern ein  $p\sigma$ -Elektron und das letztere hat eine viel geringere Wahrscheinlichkeit, in der Nähe des Hg-Kerns zu verbleiben. Zweitens wächst die gefundene Isotopenverschiebung mit der Schwingungsquantenzahl an; da aber bei der Dissoziation des  $\text{HgH}$ -Moleküls das äußere Elektron zum Wasserstoffkern übergeht, so wächst mit der Schwingungszahl die Wahrscheinlichkeit stark an, daß sich das Elektron in der Nähe des Protons befindet.

Im allgemeinen ist die Frage recht kompliziert; nicht minder kompliziert ist die Frage der Nichtübereinstimmung der Intensitätsverteilung in einer

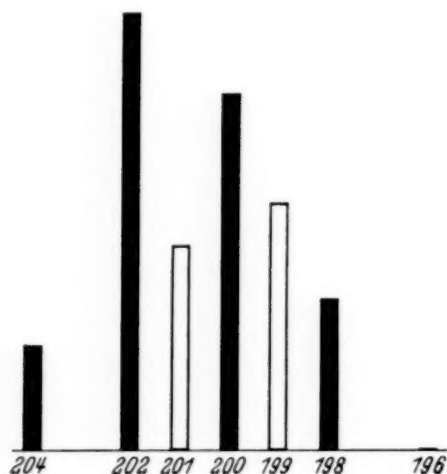


Fig. 6.

Komponentengruppe mit den Aston'schen Isotopenkonzentrationszahlen. In Fig. 6 sind die Aston'schen Isotopenkonzentrationen<sup>1)</sup> dargestellt. Darunter sind in Fig. 7 mehrere mittels eines Moll'schen Mikrophotometers Typ B erhaltene Schwärzungskurven der der (0,0)-Bande des  $^2H_{1/2} \rightarrow ^2\Sigma$ -Teilsystems angehörenden Linien zusammengestellt<sup>2)</sup>. Daß die erhaltenen Kurven so glatt erscheinen, rührt daher, daß die Vergrößerungen, die photometriert wurden und deren Abbildungen z. B. in Fig. 2 und 3 dargestellt sind,

bei unscharfer Einstellung des Mikroskops erhalten wurden. In dieser Weise wird der Einfluß des Plattenkornes weitgehend eliminiert. Es zeigt sich, daß im allgemeinen der Intensitätsverlauf in verschiedenen Linien ähnlich ist, die genaue Betrachtung der Kurven erlaubt aber, einige recht kleine Unterschiede zu entdecken. Ob diese Unterschiede reell sind, kann nicht entschieden werden, weil kleine Unregelmäßigkeiten der Plattenbeschaffenheit dabei eine große Rolle spielen können. So erscheint z. B. die dritte (200)-Komponente von großen Wellenlängen an gerechnet im Vergleich zur zweiten (202) viel stärker in den  $R$ -Zweigen, fast gleichstark in den  $Q$ -Zweigen. Auf mehreren Mikrophotometerkurven können Spuren einer fünften (kurzwelligsten) Komponente bemerkt werden, doch ist wegen

<sup>1)</sup> F. W. Aston, Mass-Spectra and Isotopes. London 1933, S. 122. —

<sup>2)</sup> Andere Mikrophotometerkurven wurden in einem vorläufigen Bericht in Bull. Acad. Pol. 1935, S. 24 angegeben.



der Möglichkeit einer Überlagerung sehr schwacher Bandenlinien die Frage nicht mit Sicherheit zu entscheiden.

Eine Betrachtung der Negative zeigt, daß die vierte (198)-Komponente viel breiter und verschwommener als die übrigen ist; dies tritt besonders

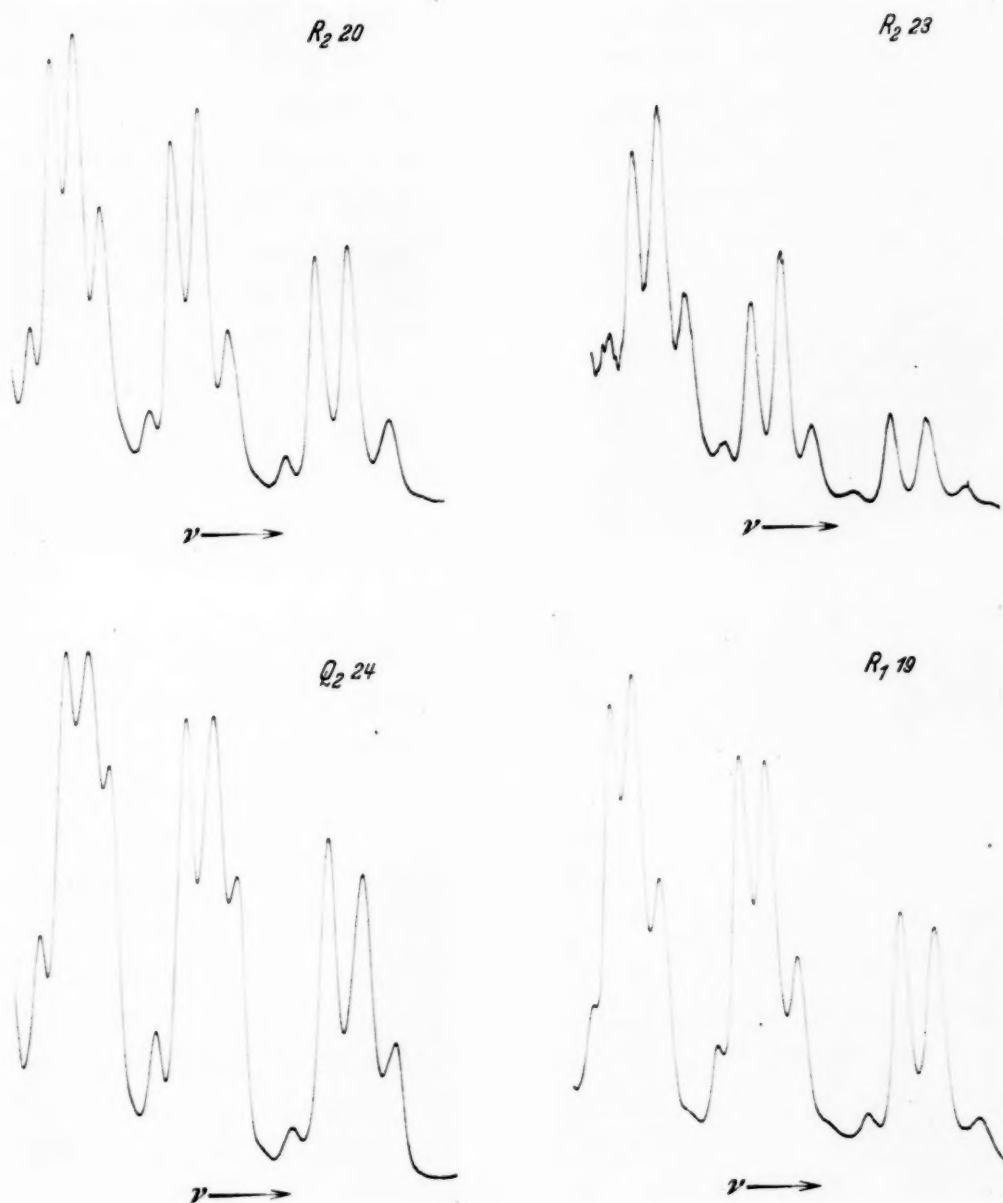


Fig. 7.

auffallend in den (0, 1)- und (0, 2)-Banden des  $^2\Pi_{1/2} \rightarrow ^2\Sigma$ -Teilsystems hervor, weil die Aufspaltungen vielleicht dort relativ klein sind. Daß die Schärfe der Komponenten in diesem Bandenzug nach großen Wellenlängen abnimmt (was auch früher beobachtet wurde, I), ist wahrscheinlich wenigstens teilweise mit der Verringerung des Auflösungsvermögens der Lummer-

Platten verbunden. In der Gegend von  $28300\text{ cm}^{-1}$  tritt eine Gruppe von starken Bandenlinien hervor, die eine fünffache Struktur haben: zwei starke Komponenten (in Distanz von etwa  $0,142\text{ cm}^{-1}$ ), die von drei schwachen begleitet sind (siehe Fig. 8, in der eine Mikrophotometerkurve der  $28331,2\text{ cm}^{-1}$ -Linie dargestellt ist). Da meines Wissens diese Linien bisher nicht eingeordnet wurden, entsteht der Zweifel, ob sie dem Bandensystem  $^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma$  angehören, besonders deshalb, weil ihre Struktur den Bandenlinien des  $^2\Sigma^+ \rightarrow ^2\Sigma$ -Systems auffallend ähnlich ist.

Bei der Betrachtung der Mikrophotometerkurven Fig. 7 ist die große Tiefe der Lücken zwischen den drei stärksten Komponenten auffallend.

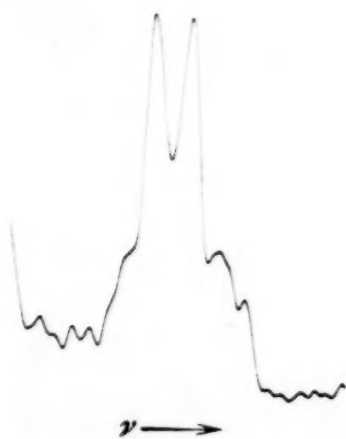


Fig. 8.

Nach Fig. 6 sind jedoch die den ungeradzahigen Quecksilberisotopen zugehörigen Bandenlinien in diesen Lücken zu erwarten. Es werden dagegen nicht die kleinsten Spuren der entsprechenden Komponenten entdeckt, obwohl in einigen Banden des  $^2\Pi_{3/2} \rightarrow ^2\Sigma$ -Teilsystems sehr große Aufspaltungen hervortreten und die zwischen den Hauptkomponenten gelegenen zusätzlichen Komponenten dank dem sehr hohen Auflösungsvermögen der Lummer-Platten in diesem Spektralgebiet mit Sicherheit festgestellt werden könnten. Ein analoges Ausfallen der den ungeradzahigen Isotopen zugehörenden Komponenten wurde von Svensson<sup>1)</sup> im Cadmiumhydrid beobachtet.

Es entsteht die Frage, ob es eine Regel gibt, die die Emission der Banden derjenigen HgH-Moleküle, die von Null verschiedene Kernmomente haben, verbietet. Dies dürfte ganz unwahrscheinlich sein, weil erstens kein Grund für das Bestehen eines solchen Verbots einzusehen ist, zweitens weil Molekülspektren bekannt sind, die gegen ein solches Verbot verstoßen (z. B. BiH), und drittens weil die Intensitäten der beiden kurzwelligen Komponenten relativ zu hoch sein würden, wenn die Intensitäten den Isotopenkonzentrationen proportional sein sollten. Deshalb ist der Verfasser geneigt, die ungeradzahigen Quecksilberisotope als für die anomale Intensitätsverteilung verantwortlich anzusehen.

Man könnte durch Analogie mit der bekannten Erscheinung in Atom-spektren versuchen, die Annahme zu machen, daß die Isotopenverschiebung

<sup>1)</sup> E. Svensson, Nature **131**, 28, 1933.

eine Überlagerung der beiden ungeradzahigen Isotope 201 und 199 entsprechend mit den 200- und 198-Isotopenlinien bewirken soll. Dann müßten aber die zweite und vierte Komponente fast gleich intensiv erscheinen (29% und  $16 + 10 = 26\%$ ), was nicht beobachtet wird; auch würden sich die beiden kurzwelligen Komponenten bei hohen Rotationsquantenzahlen verbreitern, weil der Rotationseffekt für die übereinandergelagerten Isotopenlinien verschieden ist. Wahrscheinlich spalten die den ungeradzahigen Quecksilberisotopen entsprechenden Bandenlinien wegen der Anwesenheit der magnetischen Momente der Quecksilberatomkerne in mehrere Komponenten auf, und aus der Überlagerung dieser Komponenten mit den einfachen Bandenlinien, die den geradzahigen Isotopen entsprechen, wird die anomale Intensitätsverteilung erhalten. Diese Auffassung scheint durch die Ergebnisse der Untersuchung des  $^2\Sigma^1 \rightarrow ^2\Sigma$ -Bandensystems gestützt zu werden.

Es wurden zwei Banden des  $^2\Sigma^1 \rightarrow ^2\Sigma$ -Systems untersucht, nämlich die 2950- und 3058 Å-Banden. In der Fig. 9 ist ein Teil der Aufnahme der Bande 3058 Å wiedergegeben. Jede Linie im  $^2\Sigma^1 \rightarrow ^2\Sigma$ -System besteht aus fünf angenähert äquidistanten Komponenten, von denen die zweite und die gleichstarke dritte (von langen Wellenlängen an gerechnet) ein Dublett bilden, an das sich die übrigen, viel schwächeren angenähert untereinander gleich intensiven Komponenten (die vierte ist die stärkste) anschließen. Bemerkenswert ist, daß, obwohl im Fall der dickeren Lummer-Platte die aufeinanderfolgenden Ordnungen in Berührung kommen, die Komponenten nicht völlig getrennt erscheinen. Es bleibt ein kontinuierlicher Hintergrund zwischen den Komponenten bestehen, der die Komponenten miteinander verbindet, was im völligen Kontrast mit der Tiefe der Lücken in der in größter Nähe gelegenen (2, 1)-Bande des  $^2H_{3/2} \rightarrow ^2\Sigma$ -Teilsystems ist.

Die Dublettabstände wurden ausgemessen und die Ergebnisse sind in Fig. 10 dargestellt. Es werden in beiden Banden Gerade von derselben Neigung erhalten, wie im  $^2H \rightarrow ^2\Sigma$ -System gefunden wurde. Es tritt aber im langwelligen Teil der 3058 Å-Bande eine interessante Abweichung auf, die nach der Ansicht des Verfassers durch eine Hinüberwanderung einer

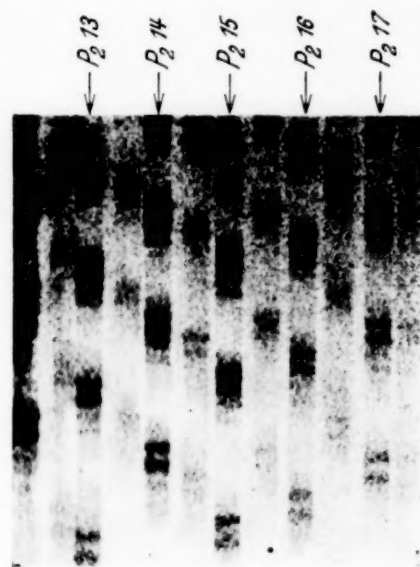


Fig. 9.

fremden Komponente (z. B. der ungeradzahligen Hg-Isotope) über das Dublett vielleicht erklärt werden kann. Nach Berücksichtigung des Rotationseffektes bleiben Aufspaltungen von  $0,154$  und  $0,131 \text{ cm}^{-1}$  übrig, von denen noch der Schwingungseffekt abgezogen werden muß, um die Größe der Isotopenverschiebung zu finden. Wenn die früher angenommene Zuordnung der Banden als  $(0, 0)$ - und  $(0, 1)$ -Banden richtig ist, dann wäre die Isotopenverschiebung ungefähr  $0,145$  und  $0,147 \text{ cm}^{-1}$ , also zweimal größer als in dem  ${}^2H \rightarrow {}^2\Sigma$ -System. Eine so starke Aufspaltung, die größtenteils dem oberen  ${}^2\Sigma^1$ -Zustand zugehören soll, ist wenig wahrscheinlich, deshalb

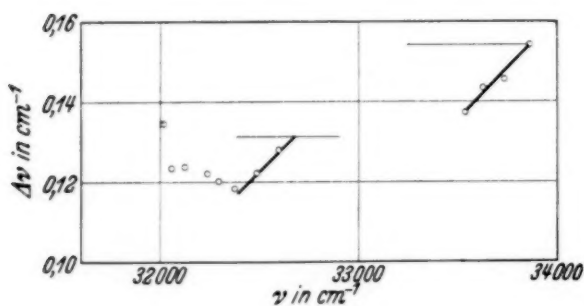


Fig. 10.

ist es wahrscheinlicher, daß die Zuordnung der Schwingungsquantenzahl Null dem  ${}^2\Sigma^1$ -Zustand nicht korrekt ist.

Das Hervortreten einer neuen fünften Komponente im  ${}^2\Sigma^1 \rightarrow {}^2\Sigma$ -Bandensystem und die völlige Verschiedenheit der Intensitäts-Verteilung in einer

Komponentengruppe in beiden untersuchten Bandensystemen scheint die Annahme des Verfassers zu stützen, daß die Bandenlinien der ungeradzahligen Quecksilberisotope aufgespalten sind, d. h. daß sie eine wahre Hyperfeinstruktur zeigen. Hulthén<sup>1)</sup> hat die Frage der möglichen Hyperfeinstruktur der Bandenlinien diskutiert und gezeigt, daß schon für recht kleine Rotationsquantenzahlen eine Entkopplung des Kernspins von der Molekülachse eintreten muß, indem der Kernspin sich bei großen Rotationsquantenzahlen gegen die Rotationsachse einstellt. Hulthén hat die Kopplung zwischen dem Kernspin und dem Bahndrehimpuls betrachtet — im Fall der  ${}^2\Sigma$ -Zustände gibt es dagegen eine Kopplung zwischen dem Kernspin und dem Elektronenspin [der sich gegen die Rotationsachse einstellt — Fall b von Hund], die eine von der Rotationsquantenzahl unabhängige Hyperfeinstruktur ergeben muß. Da der Kernspin im Fall der  ${}^2H$ -Terme schon bei kleinen Rotationsquantenzahlen sich von der Molekülachse entkoppelt (besonders im Falle des  ${}^2H_{1/2}$ -Terms, da in diesem Fall das magnetische Moment des Elektronenspins mit dem Bahnmoment des Elektrons sich kompensiert), so ist es verständlich, warum in allen Banden desselben Systems die Linien, unabhängig von der Rotationsquantanzahl, gleiche Struktur aufweisen.

<sup>1)</sup> E. Hulthén, Nature **129**, 58, 1932.



Die Anwesenheit einer Hyperfeinstruktur im Bandenspektrum des Quecksilberhydrids wird durch die oben angegebenen Betrachtungen nahegelegt, jedoch nicht bewiesen. Wenn die vorliegende Arbeit unter einem diesbezüglichen Titel erscheint, so geschieht dies nur aus dem Grunde, weil die frühere Veröffentlichung des Verfassers, deren Weiterentwicklung die vorliegende Arbeit darstellt, vor einigen Jahren unter demselben Titel erschienen ist. Es ist aber aus dem vorhergehenden klar, daß als Hauptergebnis dieser Arbeit die Feststellung einer neuen bandenspektroskopischen Erscheinung — einer sogenannten Isotopenverschiebung angesehen werden muß.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. C. Białobrzęski, möchte ich auch an dieser Stelle für das Interesse an dieser Arbeit und wertvolle Unterhaltungen herzlichst danken. Herrn Prof. E. Hulthén bin ich für sehr interessante briefliche Diskussionen der hier behandelten Fragen zum besten Dank verpflichtet. Meine tiefe Dankbarkeit gebührt auch dem Nationalkulturfonds, der durch das Anschaffen des großen Quarzspektrographen die vorliegenden Untersuchungen ermöglicht hat.

*Warschau*, Institut für theoretische Physik der Universität.

*Nachtrag bei der Korrektur.* Gelegentlich eines Aufenthaltes in Kopenhagen konnte ich die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit Herrn Prof. N. Bohr vorlegen, welcher freundlicherweise auf folgende Deutungsmöglichkeit hinwies: Das untersuchte Bandensystem entspricht dem Übergang  $(s\sigma)(p\sigma)(p\pi)^2II \rightarrow (s\sigma)^2(p\sigma)^2\Sigma$ , es gibt also im Normalzustand des Moleküls  $^2\Sigma$  ein  $s$ -Elektron mehr, dessen Wechselwirkung mit dem Hg-Kern eine Isotopenverschiebung in ähnlicher Weise wie in Atomspektren bewirkt. Die Größe der Aufspaltung ist von der Ladungsdichte der  $s$ -Elektronen am Orte des Hg-Kerns abhängig; bei völliger Abtrennung des Wasserstoffatoms ist die Ladungsverteilung des  $s$ -Elektrons zentral-symmetrisch gegen den Hg-Kern, am Orte des Kernes haben wir es also mit der maximalen Ladungsdichte zu tun. Wenn dem Hg-Atom ein Wasserstoffatom angelagert wird, so werden die Wellenfunktionen der Hg-Elektronen in der Weise beeinflusst, daß die Ladungswolken sich in der Richtung des Protons verschieben und die Ladungsdichten am Ort des Hg-Kerns vermindert werden. Je näher das Proton heranrückt, desto stärker werden die Wellenfunktionen beeinflusst und desto kleiner werden die Isotopenverschiebungseffekte. Da im HgH-Molekül die mittlere Entfernung des

Protons vom Hg-Kern mit der Schwingungsquantenzahl wächst, so ist es leicht verständlich, daß der Isotopenverschiebungseffekt mit der Schwingungsquantenzahl des  $^2\Sigma$ -Zustandes wachsen muß, indem er bei völliger Abtrennung des Wasserstoffatoms den Grenzwert  $0,16\text{ cm}^{-1}$  erreichen soll, der den Isotopenverschiebungseffekt im Fall des entsprechenden Hg-Atomüberganges  $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$  darstellt. Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit wäre also als ein experimenteller Beweis der Beeinflussung der Wellenfunktionen der  $s$ -Elektronen durch die Anlagerung des Wasserstoffatoms anzusehen.

Auch die Beobachtung, daß bei hohen Rotationsquantenzahlen die Aufspaltungen schneller wachsen, als nach der üblichen Isotopenformel zu erwarten wäre, erhält nach der oben angegebenen Auffassung eine zwangsläufige Erklärung. Der Isotopenverschiebungseffekt kann nicht (wie das in der Arbeit getan wurde) als genau konstant innerhalb einer ganzen Bande angesehen werden, weil bei Vergrößerung der Rotationsenergie der Abstand der Kerne im Molekül und gleichzeitig der Isotopenverschiebungseffekt vergrößert werden. Die Vergrößerung des Kernabstandes ist besonders in der Nähe der Stabilitätsgrenze beträchtlich, und deshalb ist es auch verständlich, daß die Abweichungen in unmittelbarer Nähe des Bandenendes bemerkt wurden.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit Herrn Prof. N. Bohr meinen aufrichtigsten Dank aussprechen für die liebenswürdige Aufnahme in seinem Institut und dafür, daß er mit mir diese Fragen freundlichst besprechen wollte.

---

## Die Matricelemente der Alkalien<sup>1)</sup>.

Von Alfred Thoma in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Mai 1935.)

§ 1. Die Funktionen, die die diskreten Eigenfunktionen approximieren. — § 2. Die Ausrechnung der Matricelemente. — § 3. Die Matricelemente. — § 4. Abschätzung des Fehlers, der sich bei Auswertung der Matricelemente infolge Verwendung der Approximationsfunktionen an Stelle der Eigenfunktionen ergibt.

### § 1. Die Funktionen, die die diskreten Eigenfunktionen der Alkalien approximieren.

Der analytische Ausdruck der Approximationsfunktion für den Radialteil der diskreten Eigenfunktion hat folgende Gestalt:

$$f_{R_{nl}} = \frac{\varrho^{l+1}}{N_{R_{nl}}} \cdot e^{-\sqrt{-A_{nl}}\varrho} \cdot Q_{(n+l)}^{(2l+1)}(2\sqrt{-A_{nl}}\varrho).$$

$Q_{(n+l)}^{(2l+1)}$  ist die  $(2l+1)$ -te Ableitung des  $(n+l)$ -ten Laguerre-Polynoms. Die Polynome, die hier verwendet werden, haben aber nur eine dem Laguerre-Polynom ähnliche Gestalt. Durch Variation der Konstanten  $A_{nl}$  wird das Hauptmaximum der Eigenfunktion bestimmt. Die Konstanten im Polynom sind durch die Nullstellen der Eigenfunktion festgelegt.  $N_{R_{nl}}$  ist ein Normierungsfaktor<sup>2)</sup>.

#### a) Lithium.

$$1. f_{R_{20}} = a \cdot e^{-C \cdot \varrho} \cdot \varrho (b\varrho - 1)^3, \\ a = 1,30, \quad C = 0,64, \quad b = 0,9.$$

$$2. f_{R_{21}} = a\varrho^2 e^{-C \cdot \varrho}, \\ a = 0,22, \quad C = 0,50.$$

$$3. f_{R_{30}} = a\varrho (\varrho^2 + c_1\varrho + c_2) e^{-C \cdot \varrho}, \\ a = 0,049, \quad C = 0,42, \quad c_1 = -5,35, \quad c_2 = 3,06.$$

$$4. f_{R_{31}} = a\varrho^2 (\varrho + c) e^{-C \cdot \varrho}, \\ a^2 = 2,422 \cdot 10^{-4}, \quad C = 0,266, \quad c = -5,8.$$

$$5. f_{R_{32}} = a\varrho^3 e^{-C \cdot \varrho}, \\ a^2 = 3,875 \cdot 10^{-7}, \quad C = 0,25.$$

<sup>1)</sup> 2. Teil der Dissertation der phil. Fakultät der Universität Breslau. —

<sup>2)</sup> A. Thoma, ZS. f. Phys. **94**, 629, 1935. — <sup>3)</sup> B. Trumphy, ebenda **54**, 379, 1929.

## b) Natrium.

$$1. f_{R_{3_0}} = a \varrho (\varrho^2 + c_1 \varrho + c_2) e^{-C \cdot \varrho},$$

$$a = 0,586, \quad C = 0,642, \quad c_1 = -1,12, \quad c_2 = 0,169.$$

$$2. f_{R_{3_1}} = a \varrho^2 (b \varrho - 1) e^{-C \cdot \varrho},$$

$$a = -0,246, \quad C = 0,457, \quad b = 0,9.$$

$$3. f_{R_{3_2}} = a \varrho^3 e^{-C \cdot \varrho},$$

$$a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{3_2}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}, \quad C = 0,326.$$

$$4. f_{R_{4_0}} = a \varrho (\varrho^3 + c_1 \varrho^2 + c_2 \varrho + c_3) e^{-C \cdot \varrho},$$

$$a = 0,05, \quad C = 0,445, \quad c_1 = -5,75, \quad c_2 = 4,27, \quad c_3 = -0,51.$$

$$5. f_{R_{4_1}} = a \varrho^2 (\varrho^2 + c_1 \varrho + c_2) e^{-C \cdot \varrho},$$

$$a = 0,014, \quad C = 0,288, \quad c_1 = -8, \quad c_2 = 8,16.$$

$$6. f_{R_{4_2}} = a \varrho^3 (\varrho \cdot a_1 + a_2) e^{-C \cdot \varrho},$$

$$a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{4_2}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}, \quad C = 0,25,$$

$$a_1 = 0,25, \quad a_2 = -6.$$

$$7. f_{R_{4_3}} = a \varrho^4 e^{-C \cdot \varrho},$$

$$C = 0,25, \quad a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{4_3}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$

## c) Kalium.

$$1. f_{R_{4_0}} = a \varrho e^{-C \cdot \varrho} (\varrho^3 + c_1 \varrho^2 + c_2 \varrho + c_3),$$

$$C = 1,05, \quad c_1 = -2,1, \quad c_2 = 0,237, \quad c_3 = -0,069,$$

$$a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{4_0}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$

$$2. f_{R_{4_1}} = a \varrho^2 (\varrho^2 + c_1 \varrho + c_2) e^{-C \cdot \varrho},$$

$$C = 0,629, \quad c_1 = -1,95, \quad c_2 = 4,95, \quad a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{4_1}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$

$$3. f_{R_{4_2}} = a \varrho^3 (\varrho + c_1) e^{-C \cdot \varrho},$$

$$C = 0,486, \quad c_1 = -0,9, \quad a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{4_2}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$



$$4. f_{R_{43}} = a \varrho^4 e^{-C \cdot \varrho},$$

$$C = 0,25, \quad a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{43}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$

$$5. f_{R_{50}} = a \varrho (\varrho^4 + c_1 \varrho^3 + c_2 \varrho^2 + c_3 \varrho + c_4) e^{-C \cdot \varrho},$$

$$C = 0,625, \quad c_1 = -7, \quad c_2 = 10,55, \quad c_3 = -4,49,$$

$$c_4 = 0,53, \quad a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{50}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$

$$6. f_{R_{51}} = a \varrho^2 (\varrho^3 + c_1 \varrho^2 + c_2 \varrho + c_3) e^{-C \cdot \varrho},$$

$$C = 0,529, \quad c_1 = -10,6, \quad c_2 = 14,15, \quad c_3 = -4,55,$$

$$a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{51}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$

$$7. f_{R_{52}} = a \varrho^3 (\varrho^2 + c_1 \varrho + c_2) e^{-C \cdot \varrho},$$

$$C = 0,261, \quad c_1 = -10,4, \quad c_2 = 30,3, \quad a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{52}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$

$$8. f_{R_{53}} = a \varrho^4 (\varrho + c_1) e^{-C \cdot \varrho},$$

$$C = 0,2, \quad c_1 = -20, \quad a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{53}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$

$$9. f_{R_{54}} = a \varrho^5 e^{-C \cdot \varrho},$$

$$C = 0,2, \quad a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{54}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$

d) Rubidium.

$$1. f_{R_{50}} = a e^{-C \cdot \varrho} \varrho (\varrho^4 + c_1 \varrho^3 + c_2 \varrho^2 + c_3 \varrho + c_4),$$

$$C = 1,194, \quad c_1 = -2,92, \quad c_2 = 1,88, \quad c_3 = -0,365,$$

$$c_4 = 0,06, \quad a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{50}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$

$$2. f_{R_{51}} = a \varrho^2 e^{-C \cdot \varrho} (\varrho^3 + c_1 \varrho^2 + c_2 \varrho + c_3),$$

$$C = 0,531, \quad c_1 = -2,4, \quad c_2 = 1,077, \quad c_3 = -0,111,$$

$$a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{51}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$

$$3. f_{R_{52}} = a \varrho^3 e^{-C \cdot \varrho} (\varrho^2 + c_1 \varrho + c_2),$$

$$C = 0,274, \quad c_1 = -0,56, \quad c_2 = 0,046, \quad a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{52}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$

4.  $f_{R_{5_3}}$  und  $f_{R_{5_4}}$  wie bei Kalium.

$$5. f_{R_{6_0}} = a \varrho e^{-C \cdot \varrho} (\varrho^5 + c_1 \varrho^4 + c_2 \varrho^3 + c_3 \varrho^2 + c_4 \varrho + c_5),$$

$$C = 0,672, \quad c_1 = -9,3, \quad c_2 = 23,11, \quad c_3 = -20,91,$$

$$c_4 = 6,33, \quad c_5 = -0,448, \quad a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{6_0}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$

$$6. f_{R_{6_1}} = a \varrho^2 e^{-C \cdot \varrho} (\varrho^4 + c_1 \varrho^3 + c_2 \varrho^2 + c_3 \varrho + c_4),$$

$$C = 0,503, \quad c_1 = -12, \quad c_2 = 27,13, \quad c_3 = -12,71,$$

$$c_4 = 1,01, \quad a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{6_1}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$

$$7. f_{R_{6_2}} = a \varrho^3 e^{-C \cdot \varrho} (\varrho^3 + c_1 \varrho^2 + c_2 \varrho + c_3),$$

$$C = 0,332, \quad c_1 = -9,3, \quad c_2 = 4,44, \quad c_3 = -0,35,$$

$$a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{6_2}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$

$$8. f_{R_{6_3}} = a \varrho^4 e^{-C \cdot \varrho} (\varrho^2 + c_1 \varrho + c_2),$$

$$C = 0,166, \quad c_1 = -54,16, \quad c_2 = 651,85, \quad a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{6_3}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$

$$9. f_{R_{6_4}} = a \varrho^5 e^{-C \cdot \varrho} (\varrho + c_1),$$

$$C = 0,166, \quad c_1 = -30,09, \quad a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{6_4}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$

$$10. f_{R_{6_5}} = a \varrho^6 e^{-C \cdot \varrho},$$

$$C = 0,166, \quad a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{6_5}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$

e) Cäsium.

$$1. f_{R_{6_0}} = a \varrho e^{-C \cdot \varrho} (\varrho^5 + c_1 \varrho^4 + c_2 \varrho^3 + c_3 \varrho^2 + c_4 \varrho + c_5),$$

$$C = 1,172, \quad c_1 = -4,13, \quad c_2 = 8,12, \quad c_3 = -11,64,$$

$$c_4 = 2,31, \quad c_5 = -0,05, \quad a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{6_0}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$

$$2. f_{R_{6_1}} = a \varrho^2 e^{-C \cdot \varrho} (\varrho^4 + c_1 \varrho^3 + c_2 \varrho^2 + c_3 \varrho + c_4),$$

$$C = 0,947, \quad c_1 = -3, \quad c_2 = 2,25, \quad c_3 = -0,57,$$

$$c_4 = 0,04, \quad a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{6_1}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$

$$3. f_{R_{6_2}} = a \varrho^3 e^{-C \cdot \varrho} (\varrho^3 + c_1 \varrho^2 + c_2 \varrho + c_3),$$

$$C = 0,93, \quad c_1 = -3,1, \quad c_2 = 2,44, \quad c_3 = -0,48,$$

$$a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{6_2}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$

$$4. f_{R_{6_3}}, f_{R_{6_4}}, f_{R_{6_5}} \text{ wie bei Rubidium.}$$

$$5. f_{R_{7_0}} = a \varrho e^{-C \cdot \varrho} (\varrho^6 + c_1 \varrho^5 + c_2 \varrho^4 + c_3 \varrho^3 + c_4 \varrho^2 + c_5 \varrho + c_6),$$

$$C = 0,735, \quad c_1 = -8,95, \quad c_2 = 18,01, \quad c_3 = -11,29,$$

$$c_4 = 3,18, \quad c_5 = -0,71, \quad c_6 = 0,04, \quad a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{7_0}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$

$$6. f_{R_{7_1}} = a \varrho^2 e^{-C \cdot \varrho} (\varrho^5 + c_1 \varrho^4 + c_2 \varrho^3 + c_3 \varrho^2 + c_4 \varrho + c_5),$$

$$C = 0,422, \quad c_1 = -16,10, \quad c_2 = 69,80, \quad c_3 = -92,23,$$

$$c_4 = 44,03, \quad c_5 = -27, \quad a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{7_1}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$

$$7. f_{R_{7_2}} = a \varrho^3 e^{-C \cdot \varrho} (\varrho^4 + c_1 \varrho^3 + c_2 \varrho^2 + c_3 \varrho + c_4),$$

$$C = 0,24, \quad c_1 = -33, \quad c_2 = 234,84, \quad c_3 = -111,70,$$

$$c_4 = 8,83, \quad a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{7_2}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$

$$8. f_{R_{7_3}} = a \varrho^4 e^{-C \cdot \varrho} (\varrho^3 + c_1 \varrho^2 + c_2 \varrho + c_3),$$

$$C = 0,143, \quad c_1 = -105, \quad c_2 = 3300,80, \quad c_3 = -30776,$$

$$a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{7_3}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$

$$9. f_{R_{7_4}} = a \varrho^5 e^{-C \cdot \varrho} (\varrho^2 + c_1 \varrho + c_2),$$

$$C = 0,143, \quad c_1 = -76,92, \quad c_2 = 1344,78, \quad a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{7_4}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$

$$10. f_{R_{7_5}} = a \varrho^6 e^{-C \cdot \varrho} (\varrho + c_1),$$

$$C = 0,143, \quad c_1 = -41,95, \quad a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{7_5}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$

$$11. f_{R_{7_6}} = a \varrho^7 e^{-C \cdot \varrho},$$

$$C = 0,143, \quad a = \left[ \int_0^\infty f_{R_{7_6}}^2 d\varrho \right]^{-1/2}.$$

## § 2. Die Ausrechnung der Matrixelemente.

Für das Matrixelement, das dem Übergang von dem diskreten Zustand  $(n, l)$  nach dem Kontinuumszustand  $(E, l \mp 1)$  entspricht, hatte sich folgender Ausdruck ergeben <sup>1)</sup>:

$$\{|x|^2 + |y|^2 + |z|^2\}_{(n, l \mp 1)}^{(E, l)} = \frac{\pi^2 \cdot a_H^2 [l]}{(1 - e^{4\pi b})^2} \cdot \psi^2(E) \cdot a^2 \cdot \left| \sum_k \left\{ \frac{d^k}{dz^k} \cdot [(z + ia)^{l' + ib} (z - ia)^{l' - ib}]_{z=c} \right\} \right|^2.$$

Dabei waren folgende Abkürzungen eingeführt:

$$a = \sqrt{E_k} \quad (E_k = \text{Energie des Kontinuumszustandes}).$$

$$\frac{B}{2\sqrt{E_k}} = b, \quad \sqrt{-A_{n_l}} = C = \sqrt{E_d}$$

( $E_d$  = Energie des diskreten Zustandes).

$a_H$  ist der Wasserstoffradius.

Der Ausdruck  $(z + ia)^{l' + ib} (z - ia)^{l' - ib}$  läßt sich auf folgende Form bringen:

$$(z + ia)^{l' + ib} (z - ia)^{l' - ib} = (z^2 + a^2)^{l'} e^{-2b \cdot \arctg \frac{a}{|z|}}.$$

Das Matrixelement geht mit Benutzung dieser Umformung in folgenden Ausdruck über:

$$\{|x|^2 + |y|^2 + |z|^2\}_{(n, l \mp 1)}^{(E, l)} = \frac{\pi^2 a_H^2 [l]}{(1 - e^{4\pi b})^2} \cdot \psi^2(E) \cdot a^2 \cdot \left| \sum_k \left\{ \frac{d^k}{dz^k} \left[ (z^2 + a^2)^{l'} e^{-2b \arctg \frac{a}{|z|}} \right]_{z=c} \right\} \right|^2.$$

Differenziert man aus und beachtet man, daß das Matrixelement eine Summe von ähnlichen Ausdrücken mit verschiedenen Werten  $k$  und bestimmten Zahlenkoeffizienten ist, so erhält man endgültig folgende Formel für das Matrixelement:

$$\{|x|^2 + |y|^2 + |z|^2\}_{(n, l \mp 1)}^{(E, l)} = \frac{\pi^2 a_H^2 [l]}{(1 - e^{4\pi b})^2} \cdot e^{-4b \arctg \frac{a}{|c|}} \cdot \psi^2(E) \cdot a^2 \cdot \left\{ \frac{K_{-n}}{(C^2 + a^2)^n} + \frac{K_{-n+1}}{(C^2 + a^2)^{n-1}} + \dots + \frac{K_{-1}}{(C^2 + a^2)} + K_0 + K_1 (C^2 + a^2) + \dots \right\}.$$

<sup>1)</sup> A. Thoma, ZS. f. Phys. **94**, 634, 1935. — <sup>2)</sup>  $a$  und  $\psi$  sind die Normierungsfaktoren der diskreten bzw. kontinuierlichen Eigenfunktionen.



## § 3. Die Matrixelemente.

Es werden folgende Abkürzungen eingeführt:

$$e^{-4b \operatorname{arctg} \frac{a}{|C|}} = e^{-\frac{2B}{\sqrt{E}} \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{E}}{|C|}} = F_1(C, E),$$

$\psi_l(E)$  ist der Normierungsfaktor der jeweiligen Kontinuumsseigenfunktion, die in das Matrixelement eingeht<sup>1)</sup>.

a) Lithium.

$$C_{(E, 1)}^{(2, 0)} = \frac{46 a_H^2 e^{-\frac{4}{\sqrt{E}} \operatorname{arctg} 1,541 \cdot \sqrt{E}} \cdot (E+1)}{\left(1 - e^{-\frac{2\pi}{\sqrt{E}}}\right)} \cdot \left\{ \frac{-5,04}{(0,42 + E)^4} + \frac{2,096}{(0,42 + E)^3} \right\}^2$$

$$C_{(E, 0)}^{(2, 1)} = \frac{\pi^2 \cdot a_H^2 \cdot 4,62 \cdot 10^{-2} \cdot \psi_{l=0}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \frac{64}{(C^2 + E)^6} \quad ^3)$$

$$C_{(E, 2)}^{(2, 1)} = \frac{\pi^2 \cdot a_H^2 \cdot 4,62 \cdot 10^{-2} \cdot \psi_{l=2}^2(E) F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{72}{(C^2 + E)^4} + \frac{1,56 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^3} - \frac{1,6 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^2} \right\}^2$$

$$C_{(E, 1)}^{(3, 0)} = \frac{a_H^2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3} \cdot \psi_{l=1}^2(E) \pi^2 \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{18,12}{(C^2 + E)^5} - \frac{4,094 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^4} + \frac{1,191 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^3} + \frac{1,783 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^2} \right\}^2$$

$$C_{(E, 0)}^{(3, 1)} = \frac{\pi^2 a_H^2 \cdot 2,422 \cdot 10^{-4} \cdot \psi_{l=0}^2(E) F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{1,1}{(C^2 + E)^4} - \frac{3,228}{(C^2 + E)^3} - \frac{2,32 \cdot 10^1}{(C^2 + E)^2} \right\}^2$$

$$C_{(E, 2)}^{(3, 1)} = \frac{\pi^2 a_H^2 \cdot 2,422 \cdot 10^{-4} \cdot \psi_{l=2}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{2,166 \cdot 10^1}{(C^2 + E)^4} + \frac{3,444 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^3} + \frac{1,888 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^2} + \frac{3,712 \cdot 10^2}{(C^2 + E)} \right\}^2$$

<sup>1)</sup> A. Thoma, ZS. f. Phys. **94**, 627, 1935. — <sup>2)</sup> B. Trumphy, ebenda **61**, 54, 1930. — <sup>3)</sup>  $C^2 = |E_d|$  ist die Energie des betreffenden diskreten Zustandes, von dem aus der Übergang nach dem Kontinuumszustand mit der Energie  $E$  erfolgt.

$$C_{(E, 1)}^2 = \frac{\pi^2 a_H^2 \cdot 3,875 \cdot 10^{-7} \cdot \psi_{l=1}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ -\frac{7,463 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^6} + \frac{1,034 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^5} + \frac{5,72 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^4} + \frac{5,76 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^3} \right\}^2$$

$$C_{(E, 3)}^2 = \frac{\pi^2 a_H^2 \cdot 3,875 \cdot 10^{-7} \cdot \psi_{l=3}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ -\frac{1,091 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^6} - \frac{1,363 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^5} + \frac{2,324 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^4} - \frac{3,334 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^3} + \frac{7,373 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^2} \right\}^2$$

b) Natrium.

$$C_{(E, 1)}^2 = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=1}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ -\frac{8,142 \cdot 10^1}{(C^2 + E)^5} - \frac{4,220 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^4} - \frac{1,571 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^3} + \frac{3,661 \cdot 10^1}{(C^2 + E)^2} \right\}^2$$

$$C_{(E, 0)}^2 = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=0}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{0,243}{(C^2 + E)^4} + \frac{8,743}{(C^2 + E)^3} + \frac{4}{(C^2 + E)^2} \right\}^2$$

$$C_{(E, 2)}^2 = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=2}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{4,897 \cdot 10^1}{(C^2 + E)^4} + \frac{2,535 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^3} + \frac{1,978 \cdot 10^1}{(C^2 + E)^2} + \frac{6,4 \cdot 10^1}{(C^2 + E)} \right\}^2$$

$$C_{(E, 1)}^2 = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=1}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{8,87}{(C^2 + E)^5} + \frac{3,081 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^4} - \frac{3,625 \cdot 10^1}{(C^2 + E)^3} \right\}^2$$

$$C_{(E, 3)}^2 = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=3}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ -\frac{2,808 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^5} - \frac{5,055 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^4} + \frac{4,433 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^3} + \frac{4,433 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^2} \right\}^2$$

$$\begin{aligned}
C_{(E, 1)}^2 &= \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=1}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \\
&\quad \cdot \left\{ \frac{1,99 \cdot 10^1}{(C^2 + E)^5} - \frac{4,071 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^4} + \frac{1,158}{(C^2 + E)^3} + \frac{8}{(C^2 + E)} + \frac{1,732 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^2} \right\}^2 \\
C_{(E, 0)}^2 &= \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=0}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \\
&\quad \cdot \left\{ \frac{2,43}{(C^2 + E)^5} - \frac{2,842 \cdot 10^1}{(C^2 + E)^4} - \frac{7,753 \cdot 10^1}{(C^2 + E)^3} - \frac{3,264 \cdot 10^1}{(C^2 + E)^2} \right\}^2 \\
C_{(E, 2)}^2 &= \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=2}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \\
&\quad \cdot \left\{ -\frac{1,298 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^5} + \frac{2,652 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^4} + \frac{2,306 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^3} + \frac{6,549 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^2} + \frac{5,222 \cdot 10^2}{(C^2 + E)} \right\}^2 \\
C_{(E, 1)}^2 &= \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=1}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \\
&\quad \cdot \left\{ -\frac{1,866 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^6} + \frac{2,885 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^5} + \frac{1,799 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^4} - \frac{4,8 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^3} \right\}^2 \\
C_{(E, 3)}^2 &= \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=3}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \\
&\quad \cdot \left\{ -\frac{5,487 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^7} - \frac{8,042 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^6} - \frac{1,438 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^5} + \frac{5,736 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^4} \right. \\
&\quad \left. + \frac{1,012 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^3} + \frac{1,843 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^2} \right\}^2 \\
C_{(E, 2)}^2 &= \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=2}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \\
&\quad \cdot \left\{ \frac{2,275 \cdot 10^1}{(C^2 + E)^4} + \frac{2,855 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^3} - \frac{4,16 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^2} \right\}^2 \\
C_{(E, 3)}^2 &= \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=4}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \\
&\quad \cdot \left\{ \frac{1,423 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^6} - \frac{5,316 \cdot 10^6}{(C^2 + E)^5} - \frac{4,612 \cdot 10^6}{(C^2 + E)^4} + \frac{1,244 \cdot 10^6}{(C^2 + E)^3} - \frac{2,224 \cdot 10^6}{(C^2 + E)^2} \right\}^2
\end{aligned}$$

c) Kalium.

$$C_{(E,1)}^2 = \frac{\pi_2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=1}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ -\frac{1,939 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^5} - \frac{3,073 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^4} - \frac{1,061 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^3} + \frac{6,3 \cdot 10^1}{(C^2 + E)^2} - \frac{0,5}{(C^2 + E)} \right\}^2$$

$$a^2 = \frac{1}{1,844 \cdot 10^1}.$$

$$C_{(E,0)}^2 = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=0}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{8,6}{(C^2 + E)^5} + \frac{1,73 \cdot 10^1}{(C^2 + E)^4} + \frac{4,087 \cdot 10^1}{(C^2 + E)^3} - \frac{1,98 \cdot 10^1}{(C^2 + E)^2} \right\}^2$$

$$a^2 = \frac{1}{1,083 \cdot 10^2}.$$

$$C_{(E,2)}^2 = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=2}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ -\frac{2,909 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^5} + \frac{1,711 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^4} - \frac{4,166 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^3} - \frac{1,487 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^2} + \frac{3,168 \cdot 10^2}{(C^2 + E)} \right\}^2$$

$$a^2 = \frac{1}{1,083 \cdot 10^2}.$$

$$C_{(E,1)}^2 = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=1}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ -\frac{2,417 \cdot 10^1}{(C^2 + E)^5} + \frac{2,726 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^4} + \frac{2,179 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^3} + \frac{2,880 \cdot 10^1}{(C^2 + E)^2} \right\}^2$$

$$a^2 = \frac{1}{6,430 \cdot 10^2}.$$

$$C_{(E,3)}^2 = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=3}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{1,996 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^5} - \frac{2,199 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^4} - \frac{5,050 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^3} - \frac{8,162 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^2} - \frac{1,728 \cdot 10^3}{(C^2 + E)} \right\}^2$$

$$a^2 = \frac{1}{6,430 \cdot 10^2}.$$



$C_{(E,2)}^2$  und  $C_{(E,4)}^2$  wie bei Natrium. Es ist

$$a^2 = \frac{1}{4,3 \cdot 10^3}.$$

$$C_{(E,1)}^2 = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=1}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ -\frac{2,925 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^6} - \frac{8,303 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^5} - \frac{5,154 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^4} \right. \\ \left. + \frac{1,386 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^3} - \frac{3,529 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^2} + \frac{4,24}{(C^2 + E)} \right\}^2$$

$$a^2 = \frac{1}{1,157 \cdot 10^4}.$$

$$C_{(E,0)}^2 = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=0}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ -\frac{2,759 \cdot 10^1}{(C^2 + E)^6} + \frac{4,381 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^5} - \frac{1,621 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^4} - \frac{4,143 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^3} + \frac{1,82 \cdot 10^1}{(C^2 + E)^2} \right\}^2$$

$$a^2 = \frac{1}{9,058 \cdot 10^4}.$$

$$C_{(E,2)}^2 = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=2}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ -\frac{4,433 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^6} - \frac{2,629 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^5} + \frac{3,757 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^4} \right. \\ \left. + \frac{1,049 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^3} + \frac{9,862 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^2} - \frac{2,91 \cdot 10^2}{(C^2 + E)} \right\}^2$$

$$a^2 = \frac{1}{9,058 \cdot 10^4}.$$

$$C_{(E,1)}^2 = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=1}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{2,636 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^6} + \frac{5,593 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^5} + \frac{5,995 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^4} - \frac{1,792 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^3} - \frac{9,696 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^2} \right\}^2$$

$$a^2 = \frac{1}{3,025 \cdot 10^6}.$$

$$C_{(E,3)}^2 = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=3}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{3,108 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^6} - \frac{3,511 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^5} + \frac{1,615 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^4} \right. \\ \left. + \frac{2,294 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^3} - \frac{2,288 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^2} + \frac{5,817 \cdot 10^4}{(C^2 + E)} \right\}^2$$

$$a^2 = \frac{1}{3,025 \cdot 10^6}.$$

$$C_{(E, 2)}^2 = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=2}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ -\frac{5,89 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^6} - \frac{7,96 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^5} - \frac{1,265 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^4} + \frac{2,963 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^3} + \frac{1,536 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^2} \right\}^2$$

$$a^2 = \frac{1}{1,26 \cdot 10^{12}}.$$

$$C_{(E, 4)}^2 = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=4}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{1,436 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^8} + \frac{2,443 \cdot 10^7}{(C^2 + E)^7} - \frac{1,755 \cdot 10^8}{(C^2 + E)^6} - \frac{2,975 \cdot 10^9}{(C^2 + E)^5} - \frac{6,155 \cdot 10^9}{(C^2 + E)^4} + \frac{2,130 \cdot 10^9}{(C^2 + E)^3} + \frac{6,182 \cdot 10^7}{(C^2 + E)^2} \right\}^2$$

$$a^2 = \frac{1}{1,26 \cdot 10^{12}}.$$

$$C_{(E, 3)}^2 = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=3}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{2,242 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^7} + \frac{2,018 \cdot 10^6}{(C^2 + E)^6} + \frac{3,421 \cdot 10^6}{(C^2 + E)^5} + \frac{7,227 \cdot 10^6}{(C^2 + E)^4} - \frac{5,312 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^3} \right\}^2$$

$$a^2 = \frac{1}{9,45 \cdot 10^{12}}.$$

$$C_{(E, 5)}^2 = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=5}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ -\frac{2,199 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^7} + \frac{2,744 \cdot 10^7}{(C^2 + E)^6} + \frac{1,085 \cdot 10^8}{(C^2 + E)^5} + \frac{4,641 \cdot 10^9}{(C^2 + E)^4} + \frac{3,603 \cdot 10^9}{(C^2 + E)^3} - \frac{2,591 \cdot 10^8}{(C^2 + E)^2} \right\}^2$$

$$a^2 = \frac{1}{9,45 \cdot 10^{12}}.$$

d) Rubidium.

$$C_{(E, 1)}^2 = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=1}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ -\frac{1,254 \cdot 10^7}{(C^2 + E)^7} - \frac{1,722 \cdot 10^6}{(C^2 + E)^6} - \frac{7,261 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^5} - \frac{1,080 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^4} - \frac{8,089 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^3} + \frac{1,301 \cdot 10^1}{(C^2 + E)^2} \right\}^2$$

$$C_{(E, 0)}^2 = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=0}^2(E) \cdot F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{1,011 \cdot 10^1}{(C^2 + E)^6} - \frac{2,095 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^5} - \frac{1,435 \cdot 10^1}{(C^2 + E)^4} - \frac{1,082 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^3} + \frac{0,444}{(C^2 + E)^2} \right\}^2$$

$$C_{(E, 2)}^2 = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=2}^2(E) F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{1,752 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^6} + \frac{1,331 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^5} - \frac{5,16 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^4} \right. \\ \left. - \frac{5,086 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^3} + \frac{1,925 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^2} - \frac{7,104}{(C^2 + E)} \right\}^2$$

$$C_{(E, 1)}^2 = \frac{\pi^2 a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=1}^2(E) F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{2,636 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^6} + \frac{5,993 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^5} + \frac{6,195 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^4} - \frac{1,834 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^3} - \frac{9,696 \cdot 10^{22}}{(C^2 + E)^2} \right\}$$

$$C_{(E, 3)}^2 = \frac{\pi^2 a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=3}^2(E) F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{4,203 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^6} - \frac{4,511 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^5} + \frac{1,915 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^4} \right. \\ \left. + \frac{2,944 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^3} - \frac{2,486 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^2} + \frac{5,817 \cdot 10^4}{(C^2 + E)} \right\}^2$$

$$C_{(E, 2)}^2, \quad C_{(E, 3)}^2, \quad C_{(E, 4)}^2, \quad C_{(E, 5)}^2$$

sind dieselben Werte wie bei Kalium.

$$C_{(E, 1)}^2 = \frac{\pi^2 a^2 a_H^2 \cdot \psi_{l=1}^2(E) F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ -\frac{2,415 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^7} + \frac{5,933 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^6} \right. \\ \left. - \frac{2,462 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^5} + \frac{6,558 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^4} - \frac{8,629 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^3} + \frac{6,406 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^2} + \frac{3,2}{(C^2 + E)} \right\}^2$$

$$C_{(E, 0)}^2 = \frac{\pi^2 a^3 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=0}^2(E) F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ -\frac{1,498 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^7} - \frac{9,54 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^6} \right. \\ \left. + \frac{2,014 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^5} - \frac{1,288 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^4} + \frac{1,223 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^3} - \frac{4}{(C^2 + E)^2} \right\}^2$$

$$C_{(E, 1)}^2 = \frac{\pi^2 a^3 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=2}^2(E) F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ -\frac{2,284 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^7} - \frac{3,559 \cdot 10^6}{(C^2 + E)^6} \right. \\ \left. - \frac{1,809 \cdot 10^6}{(C^2 + E)^5} + \frac{6,111 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^4} + \frac{2,454 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^3} - \frac{2,166 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^2} + \frac{6,4 \cdot 10^1}{(C^2 + E)^1} \right\}^2$$

$$C_{(E, 2)}^2 = \frac{\pi^2 a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=1}^2(E) F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ -\frac{1,827 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^7} + \frac{8,674 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^6} \right. \\ \left. - \frac{6,040 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^5} - \frac{2,198 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^4} - \frac{5,329 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^3} + \frac{11}{(C^2 + E)^2} \right\}^2$$

$$C_{(E, 3)}^2 = \frac{\pi^2 a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=3}^2(E) F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ -\frac{9,315 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^7} - \frac{3,625 \cdot 10^7}{(C^2 + E)^6} \right. \\ \left. + \frac{6,858 \cdot 10^7}{(C^2 + E)^5} - \frac{3,203 \cdot 10^7}{(C^2 + E)^4} - \frac{4,850 \cdot 10^6}{(C^2 + E)^3} + \frac{3,678 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^2} - \frac{6,72 \cdot 10^2}{(C^2 + E)} \right\}^2$$

e) Cäsium.

$$C_{(E, 1)}^2 = \frac{\pi^2 a^2 a_H^2 \cdot \psi_{l=1}^2(E) F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{4,193 \cdot 10^7}{(C^2 + E)^8} + \frac{1,457 \cdot 10^7}{(C^2 + E)^7} - \frac{1,789 \cdot 10^7}{(C^2 + E)^6} \right. \\ \left. + \frac{1,196 \cdot 10^6}{(C^2 + E)^5} - \frac{1,372 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^4} + \frac{9,755 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^3} - \frac{64}{(C^2 + E)^2} \right\}^2$$

$$C_{(E, 0)}^2 = \frac{\pi^2 a^2 a_H^2 \cdot \psi_{l=0}^2(E) F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ -\frac{1,43 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^7} - \frac{6,385 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^6} \right. \\ \left. + \frac{8,604 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^5} - \frac{3,219 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^4} + \frac{1,025 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^3} - \frac{0,16}{(C^2 + E)^2} \right\}^2$$

$$C_{(E, 2)}^2 = \frac{\pi^2 a^2 a_H^2 \cdot \psi_{l=2}^2(E) F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ -\frac{7,288 \cdot 10^6}{(C^2 + E)^7} - \frac{3,863 \cdot 10^7}{(C^2 + E)^6} \right. \\ \left. - \frac{4,088 \cdot 10^6}{(C^2 + E)^5} + \frac{2,026 \cdot 10^6}{(C^2 + E)^4} + \frac{4,569 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^3} - \frac{4,883 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^2} + \frac{2,56}{(C^2 + E)} \right\}^2$$

$$C_{(E, 1)}^2 = \frac{\pi^2 a^2 a_H^2 \cdot \psi_{l=1}^2(E) F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{6,90 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^7} + \frac{9,099 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^6} - \frac{5,273 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^5} \right. \\ \left. + \frac{2,092 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^4} - \frac{2,254 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^3} + \frac{16}{(C^2 + E)^2} \right\}^2$$

$$C_{(E, 3)}^2 = \frac{\pi^2 a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=3}^2(E) F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{4,171 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^7} + \frac{4,594 \cdot 10^8}{(C^2 + E)^6} + \frac{7,836 \cdot 10^7}{(C^2 + E)^5} \right. \\ \left. - \frac{3,076 \cdot 10^7}{(C^2 + E)^4} + \frac{6,597 \cdot 10^6}{(C^2 + E)^3} - \frac{2,302 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^2} - \frac{9,6 \cdot 10^2}{(C^2 + E)} \right\}^2$$

$$C_{(E, 1)}^2 = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=1}^2(E) F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{3,737 \cdot 10^7}{(C^2 + E)^9} - \frac{4,074 \cdot 10^7}{(C^2 + E)^8} + \frac{1,45 \cdot 10^6}{(C^2 + E)^7} \right. \\ \left. + \frac{1,775 \cdot 10^7}{(C^2 + E)^6} - \frac{5,827 \cdot 10^6}{(C^2 + E)^5} + \frac{3,966 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^4} - \frac{6,906 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^3} + \frac{22,6}{(C^2 + E)^2} \right\}^2$$



$$C_{(E, 0)}^2 = \frac{\pi^2 a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=0}^2(E) F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ -\frac{5,297 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^8} + \frac{1,181 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^7} \right. \\ \left. + \frac{1,547 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^6} + \frac{1,906 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^5} + \frac{1,165 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^4} - \frac{5,015 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^3} + \frac{1,08 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^2} \right\}^2$$

$$C_{(E, 2)}^2 = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi_{l=2}^2(E) F_1^2(C, E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{2,551 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^8} + \frac{3,567 \cdot 10^5}{(C^2 + E)^7} - \frac{1,456 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^6} \right. \\ \left. - \frac{5,328 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^5} + \frac{3,246 \cdot 10^4}{(C^2 + E)^4} - \frac{3,143 \cdot 10^3}{(C^2 + E)^3} + \frac{1,075 \cdot 10^2}{(C^2 + E)^2} - \frac{47,3}{(C^2 + E)} \right\}^2$$

§ 4. Abschätzung des Fehlers, der sich bei Auswertung der Matrixelemente infolge Verwendung der Approximationsfunktionen an Stelle der Eigenfunktionen ergibt.

Zur Abschätzung des Fehlers, der dadurch entsteht, daß die Approximationsfunktionen an Stelle der berechneten diskreten Eigenfunktionen

benutzt werden, wird die Lithiumeigenfunktion  $R_{3_0}$  mit der Approximationsfunktion  $f_{R_{3_0}}$  verglichen.

D. h. es werden die von den Kurven und der  $q$ -Achse eingeschlossenen Flächeninhalte ihrer Größe nach verglichen.

Die Flächeninhalte seien

mit  $J_{R_{3_0}}$  und  $J_{f_{R_{3_0}}}$  bezeichnet. Die Fig. 1 zeigt die beiden Kurven.

Es ist

$$|J_{R_{3_0}} - J_{f_{R_{3_0}}}| = 4,72.$$

Dividiert man diesen Wert durch  $|J_{R_{3_0}}|$ , so ist  $F$  der Fehler in Prozent.

$$F = \frac{|J_{R_{3_0}} - J_{f_{R_{3_0}}}|}{|J_{R_{3_0}}|} = \frac{4,72}{55,49}$$

$$F = 8,5 \text{ ‰}.$$

Damit ist gezeigt, daß man die Approximationsfunktionen benutzen darf, um die Matrixelemente zu berechnen.

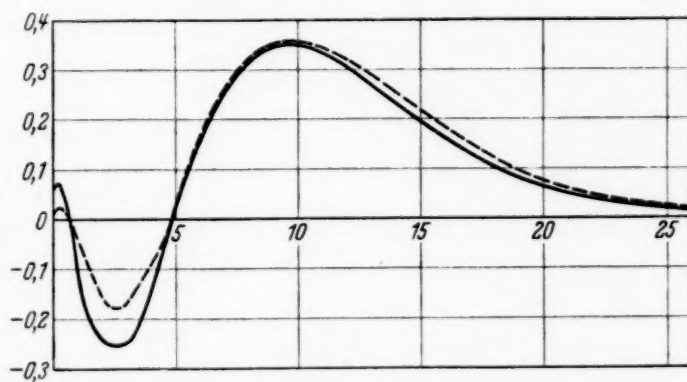


Fig. 1.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. F. Reiche sowie Herrn Dr. A. W. Maue, München, denen ich die Anregung und weitgehende Förderung dieser Arbeiten<sup>1)</sup> verdanke, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

### *Zusatz.*

*Berichtigung* zu meiner Arbeit „Über die kontinuierliche Absorption bei den Alkalien“ (ZS. f. Phys. **94**, 621, 1935). Beim Lesen der Korrekturen sind folgende Fehler unterlaufen:

1. S. 629 oben: Die charakteristische Gleichung heißt:

$$\Delta^2 R_{u-1} = \xi_u + \frac{1}{12} \left[ \Delta^2 \xi_{u-2} + \Delta^3 \xi_{u-4} + \frac{19}{20} \Delta^4 \xi_{u-4} \right].$$

2. S. 633: In dem Ausdruck für  $C$  muß es  $\varrho^I$  im, statt  $\varrho''$  vor dem Integral heißen.

3. S. 634: Hier fehlen in der Schlußformel des Abschnitts 5 die Normierungsfaktoren.

Herrn Prof. Dr. F. Reiche, Prag, der mich auf diese Fehler aufmerksam gemacht hat, bin ich zu Dank verpflichtet.

---

<sup>1)</sup> ZS. f. Phys. **94**, 621, 1935.